

Chem.

409

g

Handwritten signature or text, possibly "J. H. H."

oo

Leitfaden
für die
qualitative chemische Analyse,

mit besonderer Rücksicht

auf

Heinrich Rose's

ausführliches

Handbuch der analytischen Chemie

für Anfänger bearbeitet

von



Dr. C. F. Rammelsberg,

Professor an der Universität und am K. Gewerbeinstitut, und Mitglied der K. Akademie
der Wissenschaften zu Berlin.

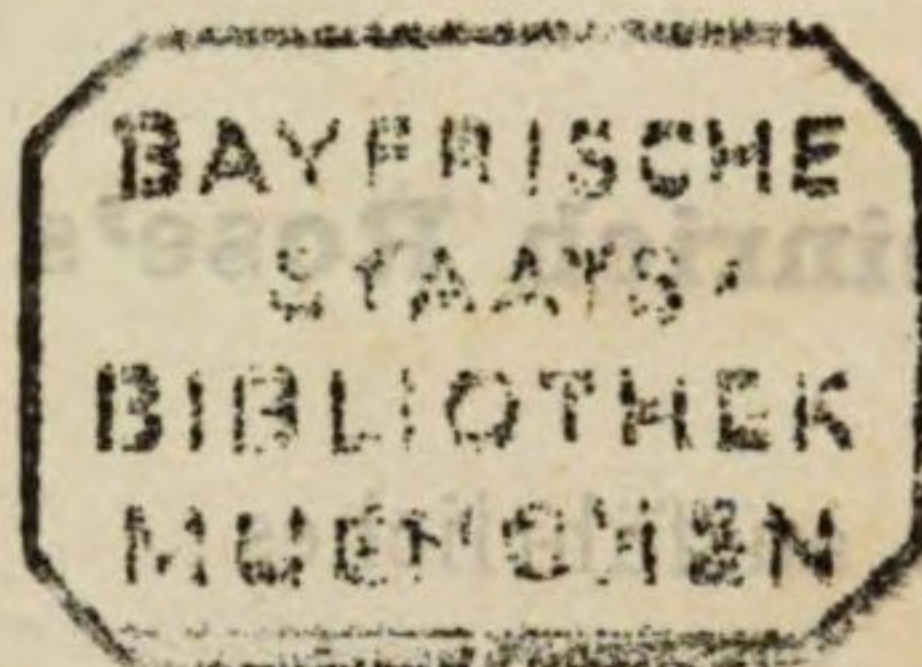
Vierte Auflage.

Berlin.

Verlag von C. G. Lüderitz.

1860.

G. n. 5667



Handwritten signature

Dr. C. F. Hermannsberg.

Vierte Auflage.

Berlin.

Verlag von G. I. Neumann.

1860.

V o r w o r t.

Seit einer Reihe von Jahren mit dem Unterricht in der analytischen Chemie beschäftigt, habe ich vielfach die Bemerkung zu machen geglaubt, daß das treffliche Handbuch von H. Rose, welches für das Studium der chemischen Analyse unentbehrlich ist, bei seiner Reichhaltigkeit von Anfängern nicht so schnell übersehen wird, als es beim Unterricht, insbesondere in dem qualitativen Theile, wünschenswerth ist. Ich habe in dem vorliegenden Leitfaden, welcher sein Entstehen den Wünschen Vieler und der Zustimmung H. Rose's verdankt, das zunächst Wichtige so dargestellt, daß, wie ich hoffe, mit seiner Hülfe das weitere Studium jenes größeren Werkes keine Schwierigkeiten für den haben werde, welcher mit hinreichenden allgemeinen chemischen Kenntnissen ausgerüstet ist.

Berlin, im Mai 1843.

D. V.

V o r w o r t

zur

zweiten, dritten und vierten Auflage.

Diese neuen Auflagen enthalten mehrfache Verbesserungen und Zusätze, wie eine fortgesetzte Erfahrung sie nöthig machte.

Berlin, im August 1846, im Februar 1854 und im Mai 1860.

D. V.

Berlin, im Mai 1843.

Inhalt.

	Seite
Ueber die Ausführung analytischer Arbeiten im Allgemeinen	1
Verzeichniß der nothwendigen Reagentien	8
Verhalten der Körper gegen Reagentien	12
Kali	13
Natron	15
Ammoniak	—
Baryt	17
Strontian	—
Kalk	19
Magnesia	20
Thonerde	23
Verhalten der Metallsalze zu Schwefelwasserstoff	25. (43)
Zink	30
Mangan	31
Eisen	35
Nickel	38
Kobalt	39
Chrom	41
Kupfer	46
Wismuth	49
Blei	50
Silber	51
Quecksilber	52
Kadmium	56
Zinn	57
Antimon	59
Arsenik	62
Salpetersäure	69
Schwefelsäure	—
Phosphorsäure	70
Borsäure	73
Kieselsäure	74
Kohlensäure	76
Oxalsäure	77
Weinsteinsäure	79

	Seite
Essigsäure	81
Chlorwasserstoffsäure	82
Bromwasserstoffsäure	83
Jodwasserstoffsäure	84
Cyanwasserstoffsäure	86
Fluorwasserstoffsäure	88
Schwefelwasserstoff	89
Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren	—
Vergleichende Uebersicht der Wirkungsweise einiger wichtigen Reagentien	93
Analyse einfacherer Verbindungen	—
I. Einfachere in Wasser lösliche Substanzen	96
II. Einfachere in Säuren lösliche Substanzen	107
III. Einfachere in Wasser und in Säuren unlösliche Substanzen	114
Zusammengesetzte Substanzen	115
I. In Wasser lösliche Substanzen	117
II. In Säuren lösliche Substanzen	133
III. In Wasser und in Säuren unlösliche Substanzen	140
Analyse metallischer Legirungen	143
Analyse von Schwefel- und Arsenikmetallen	146
Analyse von kieselsauren Verbindungen	147

.....	148
.....	149
.....	150
.....	151
.....	152
.....	153
.....	154
.....	155
.....	156
.....	157
.....	158
.....	159
.....	160
.....	161
.....	162
.....	163
.....	164
.....	165
.....	166
.....	167
.....	168
.....	169
.....	170
.....	171
.....	172
.....	173
.....	174
.....	175
.....	176
.....	177
.....	178
.....	179
.....	180
.....	181
.....	182
.....	183
.....	184
.....	185
.....	186
.....	187
.....	188
.....	189
.....	190
.....	191
.....	192
.....	193
.....	194
.....	195
.....	196
.....	197
.....	198
.....	199
.....	200

Leitfaden

für die

qualitative chemische Analyse.

Leitfaden

für die

qualitative chemische Analyse.

Ueber die Ausführung analytischer Arbeiten im Allgemeinen.

Die Aufgabe, welche die analytische Untersuchung zu lösen hat, ist im Allgemeinen eine zweifache: 1. welche Bestandtheile enthält der zu untersuchende Stoff? und 2. in welcher Menge sind diese Bestandtheile vorhanden? Da der erste Theil der Frage die Qualität der Bestandtheile, der zweite hingegen ihre Quantität zu bestimmen hat, so zerfällt jede vollständige Analyse in einen qualitativen und einen quantitativen Theil, von denen der erstere stets vorangehen muß, und nur in einigen Fällen wegfallen kann, wenn man es mit besonderen Arten von Verbindungen zu thun hat, welche fast stets dieselben Bestandtheile zu enthalten pflegen, bei denen man daher sich der qualitativen Prüfung überhebt. So enthalten z. B. die meisten Silikate Eisenoxyd (oxydul), Manganoxyd (oxydul), Thonerde, Kalk, Magnesia, Alkali, und in der Regel nur einige derselben, so daß ihre Trennung für alle Fälle sehr ähnlich ist, und keine Aenderung erleidet, wenn der eine oder der andere Stoff fehlt.

Bei der qualitativen Prüfung hat man es entweder mit ganz unbekannten Substanzen zu thun, deren äußeres Ansehen keinen bestimmten Schluß auf die darin enthaltenen Stoffe erlaubt, oder mit Körpern, von denen man einen oder mehrere Bestandtheile, die vielleicht selbst Hauptbestandtheile sind, schon kennt, so daß es nur Zweck sein kann, andere zugleich vorhandene Substanzen, die jene oft nur in geringer Menge begleiten, aufzufinden, besonders wenn diese von Einfluß auf die Anwendbarkeit der Substanz sind. So z. B. untersucht man Eisen-, Kupfer-, Bleisorten auf Nebenbestandtheile.

Es ist einleuchtend, daß hiernach die Art der qualitativen Prüfung eine verschiedene sein muß. Denn während man für jede Art unbekannter Mischungen eine allgemein anwendbare Methode der Prüfung, die bei allen im Wesentlichen dieselbe ist, befolgen muß, die nur erst durch die dabei sich zeigenden Erscheinungen in jedem einzelnen Fall sich modificirt, so ist es bei der Analyse von Mischungen von bekannter Natur und bekanntem Hauptbestandtheil viel zweckmäßiger, für jeden Fall eine specielle aber zugleich umfassende Prüfungsmethode in Anwendung zu bringen, da man unter solchen Umständen die Prüfung nicht auf alle möglichen Substanzen auszudehnen braucht, was die Untersuchung unnöthigerweise erschweren und weitläufig machen würde. Aus diesem Grunde werden wir in dem Abschnitt, welcher den Gang für qualitative Analysen behandelt, sowohl jenen allgemeinen Fall als auch einige der wichtigsten besonderen Fälle angeben.

Die quantitative Analyse hingegen ist in jedem Fall eine besondere, die ganz von der Natur der zu trennenden Stoffe abhängt, wenn sie gleich häufig der qualitativen ähnlich ist.

Wenn man sich mit analytischen Arbeiten beschäftigen will, so hat man, wie leicht einzusehen, mit qualitativen Prüfungen den Anfang zu machen. Man lerne zunächst das Verhalten der Körper zu den Reagentien kennen, die Art und Weise, wie jene unzweifelhaft nachzuweisen sind: man übe sich sodann an einfachen, später mehr zusammengesetzten Substanzen, und befolge überhaupt den Plan, welcher in diesem Leitfaden in der Anordnung des Ganzen hervortritt. Je ausgedehntere chemische Kenntnisse man besitzt, je genauer man die äußere Beschaffenheit der Körper und ihr Verhalten zu einander kennt, um so leichter wird man die Analyse ausführen. Allerdings ist nicht zu läugnen, daß gerade die qualitative Analyse mancher complicirter Mischungen bei weitem mehr Kenntnisse und Scharfsinn voraussetzt, als quantitative Analysen, bei denen es hinwiederum auf eine einzig und allein durch fortgesetzte Uebung zu erreichende Präcision und Sicherheit in gewissen mechanischen Arbeiten ankommt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht gerade nö-

thig, daß man erst lange Zeit sich nur mit qualitativen Untersuchungen beschäftige, ehe man zu den quantitativen übergeht, sondern man mag gleichzeitig in beiden sich üben.

Qualitative Analyse.

Um die Gegenwart eines Körpers zu entdecken, sucht man ihn entweder im freien Zustande aus seiner Verbindung mit den übrigen Bestandtheilen abzuschneiden, oder ihn mit anderen Körpern zu verbinden, mit welchen er charakteristische, leicht wahrnehmbare Verbindungen eingeht. Gesetzt z. B., man vermuthet in einer Metallverbindung einen Gehalt an Quecksilber, so stellt man daraus durch die gehörigen Orts anzuführenden Mittel das Metall im regulinischen Zustande dar, weil es in diesem durch seinen Aggregatzustand am besten charakterisirt und von allen übrigen Metallen auf den ersten Blick zu unterscheiden ist. Oder man sucht in einer Mischung die Gegenwart des Arseniks zu erkennen, so wendet man bestimmte Mittel an, wodurch das Metall frei wird und nun an seiner Farbe, Flüchtigkeit und dem eigenthümlichen höchst charakteristischen Geruch seiner Dämpfe leicht erkannt werden kann.

Oft ist es aber nicht zweckmäfsig, den zu suchenden Körper zu isoliren, weil er in diesem Zustande mit anderen gewisse Aehnlichkeit besitzt, oder es ist nicht einmal möglich, ihn zu isoliren, weil er grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff oder anderen Substanzen hat, und in solchen Fällen fügt man einen Körper hinzu, mit dem er sich zu einer leicht erkennbaren Verbindung vereinigt. So würde es z. B. sehr schwer sein, den Baryt oder gar das Baryum aus ihm im freien Zustande abzuscheiden; dagegen hat der Baryt grofse Verwandtschaft zur Schwefelsäure, und verbindet sich mit dieser zu einem in Wasser und in Säuren ganz unauflöslichen weissen Körper. Man setzt daher zu der Auflösung des auf Baryt zu prüfenden Stoffes Schwefelsäure und schliesst aus der Bildung eines unlöslichen weissen Körpers auf die Gegenwart des Baryts. Oder man prüft eine Substanz auf Salpetersäure. Wiewohl sich diese Säure durch Zusatz einer stärkeren leicht im freien Zustande abscheiden läfst, so besitzt sie doch in diesem letzteren keine

hinreichend charakteristische Eigenschaft, um sie von anderen ähnlichen flüchtigen Säuren zu unterscheiden. Deswegen setzt man, während man sie frei macht, einen reducirenden Körper (ein Metall, z. B. Kupfer) hinzu, welcher ihr einen Theil ihres Sauerstoffes raubt, wodurch sie sich in Stickstoffoxyd, salpetrige Säure oder Untersalpetersäure verwandelt, deren Farbe und Geruch im Gaszustande so charakteristisch sind, dass sie daran leicht zu erkennen sind, und aus ihrer Bildung ein Schluss auf die Gegenwart von Salpetersäure unmittelbar zu machen ist.

Die Körper, wodurch man die Gegenwart anderer entdeckt, nennt man Reagentien, und die Erscheinung, wodurch sich dies zu erkennen giebt, eine Reaktion. Sie ist eine durch die Sinne, insbesondere durch Gesicht und Geruch wahrnehmbare Veränderung, welche in Folge einer Verbindung oder Zersetzung vor sich geht.

Die Reagentien sind theils Säuren, theils Basen, theils Salze. In den meisten Fällen wird ein Körper durch den Niederschlag entdeckt, welchen sie in der Auflösung desselben hervorbringen. Ein Niederschlag ist nämlich eine in dem angewandten Lösungsmittel (Wasser oder Säure) unlösliche oder wenigstens sehr schwer auflösliche Verbindung, welche sich oft augenblicklich, oft erst nach einiger Zeit ausscheidet, zu Boden sinkt und deren Entstehung also in einer zuvor klaren Flüssigkeit leicht zu bemerken ist. Jeder Niederschlag charakterisirt sich außerdem in seinen äußeren Eigenschaften, insofern die Farbe desselben und seine Beschaffenheit von Wichtigkeit sind. In Betreff der letzteren ist er entweder pulverig, oder krystallinisch, oder flockig, gallertartig, käsig, opalisirend u. s. w. Ein krystallinischer Niederschlag erscheint gewöhnlich nur in concentrirten Auflösungen, und häufig erst nach Verlauf einiger Zeit, weil die Verbindung, der er angehört, erst ganz allmählig herauskrystallisirt.

Anfänger dürfen indessen auf die äußere Beschaffenheit eines Niederschlages nicht zu großes Gewicht legen, weil nicht selten ein und derselbe Körper bald krystallinisch bald pulverig oder flockig erscheint, was von der Concentration der Flüssigkeit, ihrem Gehalt an anderen Stoffen und der

Zeitdauer des Abscheidens abhängig ist. / So fällt z. B. die Magnesia aus einer Ammoniak - haltigen Auflösung durch phosphorsaures Natron pulverig, wenn jene concentrirt ist; war sie hingegen so verdünnt, daß der Niederschlag erst nach einiger Zeit entsteht, so erscheint er in deutlichen nadelförmigen Krystallen. So fällt der kohlensaure Kalk oft als ein flockiger Niederschlag, der nach kurzer Zeit sein Volumen sehr vermindert und eine schwere krystallinische Beschaffenheit angenommen hat.

Von großer Wichtigkeit ist es, zu wissen, welche Reagentien für einen zu suchenden Stoff charakteristisch und empfindlich sind. Charakteristisch ist nämlich ein Reagens, wenn die Erscheinung, welche es mit einem Körper hervorbringt, nur bei diesem und nicht bei einem anderen ähnlichen eintritt. Ammoniak ist z. B. ein charakteristisches Reagens für Kupferoxyd und Nickeloxyd, weil es die Salze beider mit blauer Farbe auflöst, was bei keinem anderen Metalloxyde der Fall ist. Schwefelwasserstoff ist ein charakteristisches Reagens für Antimon, weil der orangerothe Niederschlag, den es mit diesem hervorbringt, von keinem anderen Metall hervorgebracht wird. — Empfindlich ist ein Reagens, welches selbst kleine Mengen eines Stoffes anzeigt, indem es z. B. entweder selbst sehr verdünnte Auflösungen desselben noch trübt, weil die entstehende Verbindung ganz unauflöslich ist, oder jene wenigstens färbt, weil der letzteren eine in hohem Grade intensive Farbe eigen ist. So werden noch die geringsten Mengen von Baryt in ihren Auflösungen durch Schwefelsäure niedergeschlagen, und selbst Spuren von Eisenoxyd vom Schwefelcyankalium durch eine rothe Färbung der Flüssigkeit angezeigt.

Es ergibt sich hieraus, daß man den Grad der Empfindlichkeit eines Reagens sehr wohl kennen müsse, wenn man sich seiner zur Auffindung eines bestimmten Stoffes bedienen will. Deswegen haben sich viele Chemiker damit beschäftigt, durch Versuche den Grad von Verdünnung auszumitteln, bis zu welchem die Wirksamkeit der verschiedenen Reagentien sich erstreckt. Man hat z. B. gefunden, daß Chlorwasserstoffsäure eine Silberauflösung noch deutlich trübt, wenn dieselbe gegen 1 Th. Silber 100000 Th. Wasser enthält, wäh-

rend Schwefelwasserstoff sie nicht mehr trübt, wenn sie mehr als 10000 Th. Wasser enthält. Solche Versuche, so schätzbar sie auch an und für sich sind, haben dennoch für den Gebrauch einen viel geringeren Nutzen, als man gewöhnlich glaubt, weil ihre Angaben, die sich nur auf die beiden Stoffe, den zu prüfenden und das Reagens, beziehen, in den meisten Fällen nicht mehr richtig sind, wenn die Auflösungen noch andere Substanzen enthalten, wodurch die Empfindlichkeit bald vergrößert, bald verringert wird.

Ein charakteristisches Reagens ist nicht immer zugleich ein empfindliches für den nämlichen Körper, und umgekehrt. Weinsteinsäure ist für Kali ein charakteristisches, aber kein empfindliches Reagens. Schwefelwasserstoff ist für Blei ein empfindliches, aber kein charakteristisches Reagens.

Bei dem Gebrauche der Reagentien muß man ferner beachten, welche von ihnen einen Körper aus seinem Gemenge mit ähnlichen unmittelbar abscheiden oder überhaupt erkennen lassen, und welche von ihnen erst die Abscheidung aller diesem ähnlicher Körper verlangen, ehe sie zur Prüfung auf den gesuchten hinzugesetzt werden dürfen. So kann man den Baryt, selbst wenn sich alle übrigen Erden mit ihm zusammen in einer Auflösung befinden, durch Kieselfluorwasserstoffsäure entdecken, weil diese nur mit Baryt einen Niederschlag giebt. Andererseits kann man Kalk in einer Auflösung, welche sämtliche übrigen Erden enthält, nur dann erst durch Oxalsäure entdecken, wenn dieselben (mit Ausnahme der Magnesia) vollständig abgeschieden sind, weil die Oxalsäure nicht allein den Kalk, sondern auch jene übrigen Erden niederschlägt.

Von nicht minderer Wichtigkeit ist die Eigenschaft mancher Körper, die Fällung anderer, die mit ihnen verbunden sind, durch Reagentien zu verhindern, mit denen diese in jedem anderen Fall einen Niederschlag geben würden. So werden Eisenoxyd und Thonerde aus ihren Auflösungen durch Ammoniak vollständig gefällt; enthalten jene indessen eine nicht flüchtige organische Säure, z. B. Weinsteinsäure, so bewirkt Ammoniak durchaus keinen Niederschlag. Eisen und Kupfer, welche aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, verlieren diese Eigenschaft, wenn

sie mit Cyan verbunden vorkommen. Eisenoxyd, von welchem die kleinsten Spuren durch Schwefelcyankalium zu entdecken sind, wird nicht mehr angezeigt, sobald die Auflösung gleichzeitig Oxalsäure enthält. Ausser solchen einzeln stehenden Erscheinungen ist aber die Fähigkeit der Säuren und Alkalien, viele unlösliche Verbindungen aufzulösen, ganz allgemein, so daß es bei der Anwendung eines Reagens als Fällungsmittel stets darauf ankommt, zu wissen, ob der erwartete Niederschlag in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten nicht erscheinen werde. So empfindlich z. B. die Oxalsäure als Reagens für Kalk ist, so gilt dies doch nur für nicht saure Auflösungen des letzteren.

Oft ist es bei qualitativen Versuchen von Nutzen, sich durch einen Gegenversuch von der Richtigkeit einer beobachteten Erscheinung zu überzeugen, und es ist diese Maßregel besonders Anfängern sehr zu empfehlen, denen die nöthige Sicherheit und ein erst durch längere Uebung entstehender Takt in der Beurtheilung von Reaktionen noch abgehen. Man habe z. B. die Basis eines Salzes durch Reagentien als Magnesia anerkannt: so wird es anfangs sehr nöthig sein, daß man eine Magnesia-Auflösung mit den nämlichen Reagentien prüft, und die erhaltenen Niederschläge u. s. w. neben einander hält, um sich ihrer Identität zu versichern. Oder man prüft eine Substanz durch Uebergießen mit Kali auf einen Gehalt an Ammoniak, bemerkt aber nicht den Geruch des letzteren. Glaubt man nun, daß die Probe aus irgend einem Grunde nicht recht empfindlich sein möchte, so darf man nur eine höchst geringe Menge von einer Ammoniakverbindung hinzufügen; entsteht alsdann sogleich der Geruch nach Ammoniak, so kann man sich überzeugt halten, daß dasselbe in der zu prüfenden Substanz nicht enthalten war.

Eben so muß man im Allgemeinen die Menge des Reagens kennen, welche zur Hervorbringung einer Reaktion nöthig ist. Man muß z. B. wissen, daß Weinsteinsäure in verhältnissmäßig größerer Menge zu einer Kaliauflösung gesetzt werden muß, um das Kali zu entdecken, und daß für phosphorsaures Natron, in Bezug auf Magnesiaauflösungen, oder für Wasser in Bezug auf Wismuthauflösungen dasselbe gilt.

Andererseits darf man auch nicht unnöthig groſse Mengen von Reagentien anwenden, besonders nicht von Säuren, weil die Schärfe der Reaktionen oft darunter leidet, und es selbst dahin kommen kann, daß man viel mehr an Substanzen hinzubracht, als von diesen in der Probe vorhanden war. Anfänger verfallen allgemein in diesen Fehler des Zuviel, und können nicht genug darauf aufmerksam gemacht werden, daß es für eine genaue Analyse — und es gilt dies für die quantitative ebenso wie für die qualitative — sehr wesentlich sei, das rechte Maſs im Hinzusetzen der Reagentien zu kennen.

Verzeichniſs der nothwendigen Reagentien und Angabe ihrer gewöhnlicheren, bei ihrem Gebrauch schädlichen Verunreinigungen.

Wir werden uns in dem Folgenden nicht darauf einlassen, alle bis jetzt bekannten einfachen Körper mit den für sie oder ihre Verbindungen geltenden Reagentien abzuhandeln, sondern wir werden uns auf die wichtigsten, häufiger vorkommenden beschränken, und nur hier und da auf die selteneren hindeuten, deren Verhalten der Leser in dem Handbuche von H. Rose weiter verfolgen mag. Ihre Mit- aufnahme hätte nur eine für den Anfänger durchaus schädliche Complication, und eine groſse Vermehrung in dem Umfange dieses Leitfadens zur Folge gehabt. Der Geübtere wird leicht in jenem ausgezeichneten, wahrhaft klassischen Werke das Nöthige auffinden.

Deswegen bedürfen wir auch nicht einer so groſsen Zahl von Reagentien, als dies sonst der Fall wäre. Ja es ist selbst wünschenswerth, diese Zahl möglichst zu vermindern, denn je einfacher eine Analyse ist, um so sicherer ist sie.

Ein Hauptforderniß für die Anstellung von analytischen Versuchen ist die Reinheit der Reagentien, weil sonst leicht die größten Irrthümer unvermeidlich sind, wiewohl es allerdings zuweilen auf gewisse verunreinigende Beimengungen, besonders bei qualitativen Proben, nicht ankommt. Man suche sich deshalb die Reagentien möglichst rein zu verschaffen, was jetzt nicht schwierig ist. Käuflich nicht rein zu erhaltende Reagentien muß man reinigen oder selbst

darstellen nach Vorschriften, die sich in allen chemischen Lehrbüchern finden.

I. Säuren.

1. Chlorwasserstoffsäure. HCl . Sie darf keine feuerbeständigen Substanzen, insbesondere kein Eisen und Natron enthalten. Auch muß sie frei von Schwefelsäure und für gewisse Fälle auch frei von Chlor sein.

2. Salpetersäure. N . a) Concentrirte. Sie sei frei von feuerbeständigen Stoffen, von Schwefelsäure und, für den Gebrauch bei Blei-, Silber- und Quecksilbersalzen, auch von Chlorwasserstoffsäure. b) Verdünnte. Da sie insbesondere bei Reaktionen mit Silberauflösung angewendet wird, so muß sie ganz besonders frei von Chlorwasserstoffsäure sein.

3. Schwefelsäure. S . a) Concentrirte, durch Destillation gereinigt, muß vollkommen flüchtig und frei von Oxyden des Stickstoffs sein. b) Verdünnte, aus 1 Theil von jener und etwa 6 Theilen Wasser gemischt. Von ihr gilt dasselbe.

4. Essigsäure. $\text{A} = \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$. Statt ihrer dient recht gut der concentrirte Essig (Acetum concentratum). Frei von Metallen und anderen nichtflüchtigen Substanzen, auch von Schwefelsäure.

5. Oxalsäure. Ö . Die käufliche ist in der Regel kalihaltig; doch schadet dies für den gewöhnlichen Gebrauch bei qualitativen Versuchen nicht, bei denen selbst saures oxalsaures Kali (Kleesalz) statt der Säure benutzt werden kann. Beide Reagentien müssen aber frei von Schwefelsäure und von nichtflüchtigen organischen Säuren, z. B. Weinsteinsäure, sein.

6. Weinsteinsäure. $\text{T} = \text{C}^4\text{H}^2\text{O}^5$. Oder statt ihrer zweifach weinsteinsaures Natron. NaT^2 .

7. Kieselfluorwasserstoffsäure. $\text{HFl} + \text{SiFl}^2$. Sie muß hinreichend concentrirt und frei von Schwefelsäure sein.

8. Schwefelwasserstoff. HS . Er wird theils als Gas, theils in Form einer gesättigten wässrigen Auflösung, als Schwefelwasserstoffwasser, benutzt. Da letzteres sich

leicht zersetzt, so ist es stets nur frisch bereitet anzuwenden. Wegen seines geringen Gehaltes an Gas kann man es nur für einzelne Proben benutzen, muß sonst aber, besonders zur Fällung von Arsenik, Antimon u. s. w. sich immer des Gases bedienen.

II. Basen.

9. Kali. K. Man wendet eine mäßig concentrirte Auflösung des reinsten Aetzkalis an. Es muß frei von Kieselsäure und Thonerde sein (auch Verunreinigung mit Blei kommt vor), und darf von Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure höchstens nur Spuren enthalten.

10. Ammoniak. Am = NH^4O . Die wässrige Auflösung desselben (Liquor Ammonii caustici) muß von feuerbeständigen Stoffen, insbesondere von Kalk, von Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure frei sei.

III. Salze.

11. Kohlensaures Natron. Na C. Darf weder Schwefelsäure noch Chlorwasserstoffsäure enthalten. Wendet man es in fester Form an, so wird es zuvor entwässert.

12. Kohlensaures Ammoniak. Am² C³. Es muß vollkommen flüchtig und frei von Schwefelsäure sein. Da es häufig Bicarbonat enthält, so pflegt man beim Gebrauch etwas Ammoniak hinzuzusetzen.

13. Salpetersaures Kali. K N. Wird nur in fester Form benutzt.

14. Phosphorsaures Natron. Na² P. Es darf weder Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, noch phosphorsauren Kalk enthalten. Letzteren scheidet man durch Vermischen der Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak und Stehenlassen ab.

15. Chlorammonium. Chlorwasserstoff - Ammoniak. Salmiak. Am Cl oder $\text{NH}^3 + \text{HCl}$. Muß vollkommen flüchtig sein.

16. Ammoniumsulfhydrat. Am + H. Schwefelwasserstoffammoniak. Darf ein Magnesiasalz nicht fällen, und muß überhaupt hinlänglich concentrirt sein.

17. Chlorbaryum. BaCl . Muß frei von Chlorstrontium sein.

18. Schwefelsaurer Kalk. Gips. CaS .

19. Schwefelsaure Magnesia. Bittersalz. MgS .

20. Salpetersaures Silberoxyd. AgN .

21. Cyankalium. KCy . Muß frei von Schwefelkalium, von Kieselsäure und Thonerde sein, und zum Gebrauch jedesmal frisch aufgelöst werden.

22. Kaliumeisencyanür. $2\text{KCy} + \text{FeCy}$.

23. Kaliumeisencyanid. $3\text{KCy} + \text{FeCy}^3$. Es darf nichts von dem vorigen enthalten.

24. Schwefelcyankalium. KCy .

25. Schwefelsaures Eisenoxydul. FeS . —

26. Chlorsaures Kali. KCl . —

27. Chromsaures Kali. KCr oder KCr^2 . Darf keine Schwefelsäure enthalten.

28. Essigsaures Natron. NaA .

29. Essigsaures Bleioxyd. PbA . —

30. Kupfer. Cu . In Form von Feile oder Spänen.

31. Zink. Zn . Als Blech.

32. Lakmuspapier, blaues und rothes, schwach gefärbt.

33. Wasser.

34. Alkohol.

Die im Vorstehenden aufgeführten Reagentien sind bei qualitativer Untersuchung auf die gewöhnlicheren Stoffe hinreichend, und nur selten möchte der Fall eintreten, daß man noch anderer bedürfte, da Sicherheit im Resultat einer Analyse weniger von der Zahl der Reagentien als von der richtigen Beurtheilung der einfachsten Reaktionen abhängt.

Dennoch dürfen wir ein anderes höchst schätzbares Mittel zur Prüfung auf einzelne Körper hier nicht übergehen, das Löthrohr nämlich, dessen Gebrauch man durch einige Uebung leicht erlernt. Obgleich es nicht im entferntesten möglich ist, mittelst desselben allein jede Analyse auszuführen, weil oft die Anwesenheit einer Substanz die Entdeckung anderer hindert, so kann man es doch bei Prüfung kleiner Mengen von Metallen durchaus nicht entbehren. Der Leser findet alles hierher Gehörige theils in dem klassischen

Werke von Berzelius: „die Anwendung des Löthrohrs,“ theils in Plattners „Probirkunst mit dem Löthrohre,“ welche letztere besonders von ihrem Verfasser, einem der ersten Virtuosen im Gebrauche des Instruments, eine ausführliche Anleitung zur qualitativen, und zum Theil selbst quantitativen Analyse von Erzen und Hüttenprodukten enthält. Wir werden uns daher in dem Folgenden nur auf beide Werke beziehen, stets aber die Anwendung des Löthrohrs da empfehlen, wo sie durchaus nöthig ist.

Verhalten der Körper gegen Reagentien.

Wie schon bemerkt, beschränken wir uns auf die wichtigeren, häufiger vorkommenden Körper, und zwar sind dies unter den Elementen folgende:

Metalle.

Kalium.
Natrium.
Baryum.
Strontium.
Calcium.
Magnesium.
Aluminium.
Zink.
Mangan.
Eisen.
Nickel.
Kobalt.
Chrom.
Kupfer.
Wismuth.
Kadmium.
Blei.
Silber.
Quecksilber.
Zinn.
Antimon.
Arsenik.

Nichtmetalle.

Sauerstoff.
Wasserstoff.
Stickstoff.
Schwefel.
Phosphor.
Kohlenstoff.
Bor.
Kiesel.
Chlor.
Brom.
Jod.
Fluor.

Allerdings ist es schwer, hier eine Grenze zu ziehen, indem einerseits mehrere der aufgeführten Stoffe, z. B. Chrom, Kadmium, Jod, Brom seltener erscheinen, und andererseits manche hier nicht aufgenommene Stoffe doch nicht zu den seltensten gehören. Für den Anfänger ist indessen die Kennt-

nifs der letzteren zunächst entbehrlich, und er mag später ihr Verhalten in H. Rose's Handbuche oder anderen chemischen Werken nachsuchen, um so mehr, als wir bei Erörterung des Ganges der Untersuchung nicht unterlassen werden, die Prüfung auf solche Substanzen anzudeuten, in den Fällen nämlich, wo man ihnen möglicherweise begegnen könnte. Jene elementaren Stoffe kommen bei analytischen Untersuchungen theils frei theils in Verbindungen vor, und manche nur in solchen, wie dies z. B. von den Metallen der Alkalien und Erden und fast allen Nichtmetallen gilt.

Vor allen anderen sind ihre Verbindungen mit Sauerstoff, ihre Oxyde, und deren Verbindungen unter einander, d. h. die Salze, wichtig, nicht minder die Schwefel- und Chlorverbindungen. Da nun fast alle Reaktionen auf nassem Wege in der Untersuchung dieser Stoffe in Form solcher Verbindungen bestehen, so tritt die Kenntnifs der Elemente gegen die Kenntnifs ihrer Oxyde u. s. w. bei analytischen Untersuchungen ganz in den Hintergrund. Wir haben deshalb bei der nachfolgenden Angabe des Verhaltens der Reagentien ein für allemal die Oxyde als gegeben betrachtet, und nehmen in der Regel an, man habe es mit Salzen derselben zu thun, wie es auch gewöhnlich der Fall ist.

I. Alkalien.

Die Alkalien, Kali, Natron, Ammoniak, werden fast immer in ihren Verbindungen mit Säuren, ihren Salzen, Gegenstand der Untersuchung.

Die Salze der Alkalien sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser löslich. Nur einige wenige sind schwer- oder unlöslich. (Saures weinsteinsaures, antimonsaures Kali, antimonsaures Natron, die alkalischen Kieselfluormetalle.)

1. Kali. K.

Weinsteinsäure giebt in Kaliauflösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Kali (Weinstein). Es ist nöthig, daß die Kaliauflösung concentrirt sei, und daß die Weinsteinsäure in

einiger Menge hinzugefügt werde. Fast nie erscheint der Niederschlag sogleich, nach starkem Schütteln in wenigen Minuten, bei ruhigem Stehen oft erst in einigen Stunden; im letzteren Fall ist er deutlicher krystallinisch. Durch die stärkeren Säuren, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, wird er aufgelöst, daher die Probe neutral sein muß, was bei Gegenwart einer flüchtigen Säure zuvor durch Abdampfen erreicht wird.

Da das zweifach weinsteinsaure Kali kein in Wasser unlösliches, sondern nur schwerlösliches Salz ist, so ist möglichste Concentration der auf Kali zu prüfenden Flüssigkeit eine Hauptbedingung. Deshalb ist auch das Kali in seinen schwererlöslichen Salzen viel weniger leicht durch Weinsteinsäure zu entdecken. Dies gilt z. B. vom schwefelsauren, sauren oxalsauren Kali.

Der Weinsteinsäure ist in vielen Fällen eine kalt gesättigte Auflösung von zweifach weinsteinsaurem Natron vorzuziehen, welche ein weit empfindlicheres Reagens als die freie Säure ist. Bei ihrer Anwendung wird die Säure des Kalisalzes durch das Natron gebunden.

Platinchlorid bildet einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der in Säuren unauflöslich ist. Zur Entdeckung sehr kleiner Mengen Kali muß die Probe zuvor mit Alkohol vermischt werden. (Jodkalium wird nicht gefällt.)

Für die meisten Fälle ist dies Reagens entbehrlich, und nur um eine geringe Menge Kali aufzufinden, der Weinsteinsäure vorzuziehen.

Uebergießt man ein trocknes Kalisalz mit verdünntem Alkohol, erhitzt ihn zum Kochen und zündet ihn an, so ist die flackernde Flamme oft violett gefärbt (salpetersaures Kali, Chorkalium), oft hingegen fast gar nicht, so daß dieses Mittel nicht zur Auffindung des Kali's, sondern nur zu seiner Unterscheidung vom Natron dient. Von der Färbung der Löthrohrflamme gilt dasselbe.

Das Kali charakterisirt sich ferner unter den Alkalien durch seine Eigenschaft, mit der Kohlensäure ein alkalisches zerfließliches, nicht krystallisirendes Salz, und mit der Schwefelsäure ein leicht krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches, wasserfreies, daher nicht verwitterndes Salz zu bilden.

2. Natron. Na.

Von Weinsteinsäure werden die Natronsalze nicht gefällt, weil saures weinsteinsaures Natron ein leichter lösliches Salz ist.

Wird ein Natronsalz mit Alkohol übergossen, dieser zum Kochen erhitzt und entzündet, so ist die flackernde Flamme stark und eigenthümlich gelb gefärbt. Doch ist die Intensität nicht bei allen Salzen gleich; am stärksten ist sie bei den in Alkohol löslichen, z. B. dem Chlornatrium, dem salpetersauren und essigsauren Natron; viel geringer bei dem schwefelsauren, kohlensauren und phosphorsauren Natron. Man muß daher durch Uebung an den verschiedenen Salzen sich diese Unterschiede geläufig machen.

Die gleiche Färbung der Löthrohrflamme ist ein sehr empfindliches Mittel zur Entdeckung des Natrons, so empfindlich, daß bei Versäumniss von besonderen Vorsichtsmafsregeln die Reaktion auch bei Stoffen, die kein Natron enthalten, sich zeigt, z. B. wenn man den Platindraht, an welchem die zu prüfende Substanz befestigt wird, zuvor mit den Händen berührte, indem hier das Chlornatrium in dem Schweiß die Ursache der Reaktion ist.

Die Gegenwart des Kali's hindert diese Reaktionen durchaus nicht.

Die Natronsalze enthalten oft viel Krystallwasser, daher viele von ihnen an der Luft verwittern. (Kohlensaures, schwefelsaures, phosphorsaures Natron.)

3. Ammoniak. NH^3 .

Das Ammoniak charakterisirt sich vor allen anderen Körpern durch seinen eigenthümlichen Geruch, welcher ihm aber nur im freien Zustande eigen ist, daher fast alle Ammoniaksalze geruchlos sind.

Uebergießt man ein trockenes Ammoniaksalz auf einem kleinen Uhrglase oder einer Glasplatte mit einigen Tropfen Kali, so entsteht dadurch sogleich der eigenthümliche Geruch des Ammoniaks, indem das Kali, als stärkere Basis, sich mit der Säure des Ammoniaksalzes verbindet, wodurch das Ammoniak frei wird. Diese Probe ist sehr empfindlich.

Oft pflegt man, wenn die Menge des Ammoniaks so klein ist, daß man es nicht deutlich riechen kann, über das mit Kali befeuchtete Salz einen in Chlorwasserstoffsäure getauchten Glasstab zu halten, wobei dann weiße Nebel entstehen, indem die Säure und das Ammoniak sich verflüchtigen und in der Luft sich zu Chlorammonium (Salmiak) verdichten. Diese Prüfung ist nicht zu empfehlen, weil die Menge des Ammoniaks fast nie so gering ist, daß sie sich nicht schon durch den Geruch verriethe, der jede andere Probe überflüssig macht, und der Anfänger durch die Eigenschaft der Chlorwasserstoffsäure, im concentrirten Zustande selbst Dämpfe an der Luft zu bilden, besonders in Laboratorien, wo letztere fast stets Ammoniak enthält, leicht irre geleitet wird.

Alle Ammoniaksalze sind in der Hitze flüchtig, wenn die Säure nicht feuerbeständig ist, in welchem Fall sie zurückbleibt. (Phosphorsaures, borsaures Ammoniak.)

Da Weinsäure in sehr concentrirten Auflösungen von Ammoniaksalzen einen ähnlichen Niederschlag wie in Kalisalzen hervorbringt, so muß man aus einem Gemenge, welches beide Basen enthält, das Ammoniak durch Erhitzen austreiben, ehe man auf Kali prüft. Ganz dasselbe gilt vom Platinchlorid, welches in Ammoniakauflösungen einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erzeugt.

.II Erden.

Die Salze der Erden mit gewissen Säuren sind in Wasser unlöslich, z. B. mit Kohlensäure, Phosphorsäure. Im reinen Zustande sind die Erden selbst entweder in Wasser löslich (alkalische Erden: Baryt, Strontian, Kalk) oder nicht (eigentliche Erden: Magnesia, Thonerde).

Die in Wasser löslichen Erdsalze unterscheiden sich von den alkalischen Salzen dadurch, daß in ihnen kohlensaures Natron einen Niederschlag bewirkt, welcher eine kohlensaure Erde ist.

Die in Wasser unlöslichen Erdsalze (die kohlensauren, phosphorsauren, arseniksauren, die meisten borsauren, oxalsauren) lösen sich größtentheils in Chlorwasserstoffsäure auf,

und nur schwefelsaurer Baryt und Strontian sind auch in Säuren unlöslich.

1. Baryt. Ba.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt in den Auflösungen der Barytsalze einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher in Wasser und in Säuren (Chlorwasserstoffsäure) ganz unlöslich ist, daher selbst sehr verdünnte und saure Auflösungen von Barytsalzen durch Schwefelsäure noch gefällt werden. Wenige Substanzen sind gegenseitig so empfindliche Reagentien als Baryt und Schwefelsäure. Auch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk trübt selbst stark verdünnte Barytauflösungen sogleich.

Kieselfluorwasserstoffsäure bildet einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum, die Barytauflösung muß indessen concentrirt sein, und die Abscheidung des Niederschlags wird durch starkes Schütteln beschleunigt. In Säuren (Chlorwasserstoffsäure) ist er fast unlöslich, daher er auch in sauren Flüssigkeiten entsteht.

Oxalsäure fällt neutrale und saure Barytauflösungen nicht, wohl aber entsteht auf Zusatz von Ammoniak, wenigstens in nicht sehr verdünnten Flüssigkeiten, ein Niederschlag von oxalsaurem Baryt.

Kaliumeisencyanür bewirkt in concentrirten neutralen Barytauflösungen einen gelblichen krystallinischen Niederschlag von Kalium-Baryumeisencyanür, der sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst.

Uebergießt man ein in Wasser lösliches Barytsalz mit Alkohol, bringt ihn zum Kochen, und zündet ihn an, so ist die Flamme, besonders zuletzt, und beim Schwenken des Gefäßes, eigenthümlich grünlichgelb gefärbt. Diese Reaktion ist indessen nur beim Chlorbaryum ausgezeichnet und gilt überhaupt, wie leicht einzusehen, nur für die auflöslichen Barytsalze. Unlösliche sind daher zunächst in auflösliche zu verwandeln; kohlsauren Baryt z. B. übergießt man, um die Probe anzustellen, zuvor mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure.

2. Strontian. Sr.

Die Strontiansalze sind denen des Baryts sehr ähnlich,

und beide kommen nicht selten zusammen vor. (Strontianhaltiger Schwerspath und barythaltiger Cölestin.)

MB
Verdünnte Schwefelsäure bewirkt in Auflösungen von Strontiansalzen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Strontian, welcher in Wasser und in Säuren nicht ganz so unauflöslich ist als schwefelsaurer Baryt. Daher entsteht er in sehr verdünnten Flüssigkeiten, in denen Schwefelsäure auf Baryt augenblicklich reagiren würde, erst nach einiger Zeit, und besonders ist dies der Fall, wenn ziemlich viel freie Säure vorhanden ist. Eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk, zu welcher man einige Tropfen einer Strontianauflösung hinzusetzt, trübt sich durch Abscheidung von schwefelsaurem Strontian (Unterscheidung von Kalk). Damit diese Reaktion bald erfolge, muß die Strontianauflösung ziemlich concentrirt und möglichst neutral sein; ziemlich stark verdünnte Strontianaufösungen werden von schwefelsaurem Kalk erst nach sehr langer Zeit oder gar nicht gefällt (Unterscheidung von Baryt).

Oxalsäure giebt in neutralen und selbst in verdünnten Strontianaufösungen einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Strontian, welcher auf Zusatz von Ammoniak sich vermehrt und in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Kaliumeisencyanür bringt auch in concentrirten Strontianaufösungen keinen Niederschlag hervor. (Unterschied der Salze von Strontian von denen von Baryt, Kalk und Magnesia.)

Uebergießt man ein in Wasser auflösliches Strontiansalz mit Alkohol und zündet ihn an, so brennt er mit einer karminrothen Flamme. Von den unlöslichen Salzen kann man nur den kohlensauren Strontian unmittelbar dieser Probe unterwerfen, indem man ihn zuvor mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure übergießt.

Strontian und Baryt unterscheiden sich ganz besonders durch ihr Verhalten zu Kieselfluorwasserstoffsäure, zu schwefelsaurem Kalk und durch die Färbung der Alkoholflamme.

3. Kalk. Ca.

Der Kalk hat in seinen Verbindungen oft groÙe Aehnlichkeit mit dem Strontian, entferntere mit dem Baryt.

MB Verdünnte Schwefelsäure bewirkt nur in concentrirten, nicht in verdünnten Kalkauflösungen einen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk (Gips). Ist die Auflösung nur mäßig verdünnt, so scheidet sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit und ganz allmählig ab. In Säuren ist er nicht viel löslicher als in Wasser. Ist die Kalkauflösung so verdünnt, daß sie von Schwefelsäure allein nicht mehr gefällt wird, so geschieht dies sogleich durch einen Zusatz von Alkohol, welcher den schwefelsauren Kalk, der in Alkohol unlöslich ist, abscheidet. Auf diese Art entdeckt man besonders die Gegenwart des Kalks in manchen seiner in Wasser unlöslichen Salze, z. B. in dem phosphorsauren und arseniksauren Kalk.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk kann natürlich in Kalkauflösungen keinen Niederschlag hervorbringen. (Unterscheidung von Baryt und Strontian.)

MB Oxalsäure bewirkt in neutralen Kalkauflösungen einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welcher in Wasser so unlöslich ist, daß selbst außerordentlich stark verdünnte Auflösungen beider Stoffe einander trüben. In Chlorwasserstoffsäure ist er löslich, weshalb jede auf Kalk durch Oxalsäure zu prüfende Flüssigkeit, welche sauer ist, zuvor durch Ammoniak neutralisirt oder übersättigt sein muß. Uebersättigt man die Auflösung des oxalsauren Kalks in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak, so fällt er wiederum nieder. In schwächeren Säuren, wie z. B. in Essigsäure, ist indessen oxalsaurer Kalk unlöslich.

Kaliumeiscyancür bringt in concentrirten neutralen Kalkauflösungen sogleich oder nach einiger Zeit, je nach der Concentration, einen weißen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöslichen Niederschlag von Kalium-Caliumeiscyancür hervor. Selbst verdünnte Auflösungen werden gefällt, wenn sie Chlorammonium enthalten.

Uebergießt man ein auflösliches Kalksalz mit Alkohol (kohlensaurer Kalk wird zuvor mit Chlorwasserstoffsäure über-

gossen), erhitzt ihn zum Kochen und entzündet ihn sodann, so brennt er mit einer rothen Flamme, welche in den meisten Fällen der von Strontiansalzen erzeugten so ähnlich ist, daß man beide Erden hierdurch nicht unterscheiden kann.

Die Kalkauflösungen unterscheiden sich von denen des Baryts und Strontians ganz besonders durch ihr Verhalten zu Schwefelsäure und schwefelsaurem Kalk.

In den neutralen Auflösungen der Baryt-, Strontian- und Kalksalze bewirkt phosphorsaures Natron sogleich einen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, Strontian oder Kalk, welcher in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich ist, und durch Uebersättigen dieser Auflösung mit Ammoniak wieder gefällt wird. Dieses Verhalten der alkalischen Erden ist in Bezug auf die Erkennung der Magnesia durch dieses Reagens wohl zu bemerken.

4. Magnesia. Mg.

Die Auflösungen der Magnesiasalze weichen in ihrem Verhalten sehr wesentlich von denen der alkalischen Erden ab, was besonders in der Leichtlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia und in dem abweichenden Verhalten neutraler und saurer Magnesiaauflösungen hervortritt.

Kali giebt in neutralen Magnesiaauflösungen einen Niederschlag von Magnesiahydrat, welcher auf Zusatz von Chlorammonium verschwindet, beim Kochen jedoch wieder entsteht. Enthält die Magnesiaauflösung ein Ammoniaksalz, so entsteht durch Kali ein geringer oder selbst gar kein Niederschlag, je nach der Menge des Ammoniaksalzes.

Ammoniak bewirkt in den Auflösungen neutraler einfacher Magnesiasalze einen Niederschlag von Magnesiahydrat, welcher in einem Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist, durch einen Zusatz von Chlorammonium (oder eines anderen Ammoniaksalzes) jedoch vollständig verschwindet. Deswegen entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag in neutralen Magnesiasalzen, welche zugleich ein Ammoniaksalz enthalten. In sauren Magnesiaauflösungen (z. B. in der Auflösung von kohlensaurer Magnesia in Chlorwasserstoffsäure

oder Schwefelsäure) entsteht durch Uebersättigen mit Ammoniak kein Niederschlag, wenn nicht die Menge der freien Säure sehr gering ist.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Magnesiasalze ist für die Analyse sehr wichtig und wiederholt sich bei anderen Salzen, z. B. denen des Manganoxyduls. Es hat seinen Grund in der Neigung der Magnesiasalze, mit den Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden, welche durch Ammoniak nicht zersetzt werden können. Wenn z. B. eine neutrale Auflösung von schwefelsaurer Magnesia durch Ammoniak gefällt wird, so kann selbst durch einen Ueberschuß dieses Reagens nur die Hälfte der Magnesia im reinen Zustande abgeschieden werden, indem die Schwefelsäure dieser Hälfte sich mit Ammoniak zu schwefelsaurem Ammoniak, und dieses alsdann mit der anderen nicht zerlegten Hälfte der schwefelsauren Magnesia zu einem Doppelsalze ($\text{Am}\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}}$) verbindet, welches durch Ammoniak nicht zersetzt wird. Enthält die Magnesiaauflösung zugleich freie Säure, so verbindet sich diese zunächst mit dem Ammoniak, und es kann bei hinreichender Menge jener so viel Ammoniaksalz entstehen, daß sich die ganze Menge des Magnesiasalzes mit ihm verbindet, in welchem Falle gar kein Niederschlag entsteht.

Kohlensaures Natron giebt in neutralen Magnesiaauflösungen einen voluminösen Niederschlag von wasserhaltiger basisch kohlensaurer Magnesia (oder einer Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydration), welcher sich gegen Ammoniaksalze wie der durch Ammoniak entstehende verhält. Ist die Magnesiaauflösung sauer und nicht concentrirt, so entsteht durch kohlensaures Natron kein Niederschlag, weil sich Bicarbonate bilden. Erst durch Kochen des Gemisches entsteht er in diesem Fall. Setzt man zu einem großen Ueberschuß von kohlensaurem Natron wenig Magnesiasalz, so bleibt das Ganze klar, trübt sich beim Kochen, wird aber beim Erkalten wiederum klar.

Kohlensaures Ammoniak bewirkt in Magnesiaauflösungen bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag, weil es als Ammoniaksalz die Bildung von Doppelsalzen veranlaßt. (Hatte man es z. B. zu schwefelsaurer Magnesia gesetzt, so befinden sich in der Flüssigkeit schwefelsaure Am-

moniak-Magnesia und kohlensaure Ammoniak-Magnesia. Dieses Verhalten des kohlensauren Ammoniaks im Vergleich mit dem des kohlensauren Natrons unterscheidet die Salze der Magnesia von denen der übrigen Erden. Wenn man aber das Ganze erhitzt, so entsteht ein Niederschlag. Wird zu einer klaren Mischung von einem Magnesiasalz und kohlensaurem Ammoniak Ammoniak hinzugesetzt, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurer Magnesia ist. Die Gegenwart von Chlorammonium verhindert nicht, sondern verzögert nur die Fällung. Der Niederschlag ist schwer auflöslich in reinem Wasser, aber unauflöslich in concentrirten neutralen Auflösungen von Ammoniaksalzen.

Oxalsäure bewirkt in Magnesiasalzen keinen Niederschlag, und auch durch nachherigen Zusatz von Ammoniak entsteht er nicht, wenn die Magnesiaauflösung ein Ammoniaksalz enthielt oder sauer war. (Unterscheidung vom Kalk.)

Phosphorsaures Natron erzeugt in concentrirten neutralen Magnesiaauflösungen einen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia, in verdünnten hingegen nicht. Im letzteren Fall entsteht aber auf Zusatz von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak oder Chlorammonium sogleich ein körnig-krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Ist die Flüssigkeit sehr verdünnt, so erscheint er erst nach einiger Zeit. Die Anwendung des phosphorsauren Natrons ist also von besonderer Wichtigkeit für die Entdeckung der Magnesia, besonders wenn ihre Auflösungen sauer sind oder Ammoniaksalze enthalten, und Ammoniak deswegen sie nicht fällt. Zur Unterscheidung der Magnesia hingegen von den alkalischen Erden kann phosphorsaures Natron nicht dienen, weil es die letzteren, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniaksalzen, gleichfalls fällt, (vgl. S. 20.) daher man dieselben zuvor durch kohlensaures Ammoniak, oder Baryt und Strontian durch Schwefelsäure, den Kalk durch Oxalsäure und Ammoniak vollständig abscheiden muß, ehe man durch phosphorsaures Natron auf Magnesia prüfen darf.

Aus dem angeführten Verhalten der Phosphorsäure zur

Magnesia ergiebt sich, daß phosphorsaure Magnesia, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, durch Uebersättigen mit Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia vollständig gefällt wird, wie dies auch bei den übrigen Erden der Fall ist. Wie man die Magnesia in dieser und ähnlichen Verbindungen entdeckt, wird bei dem Gange für die Analyse in Wasser unlöslicher Substanzen gezeigt werden.

Die neutralen reinen Magnesiasalze werden von denen der alkalischen Erden durch ihr Verhalten zum Ammoniak und kohlen sauren Ammoniak unterschieden; die sauren oder Ammoniaksalze enthaltenden durch kohlen saures Ammoniak, so wie durch Schwefelsäure und Oxalsäure.

Anfänger haben auf die richtige Unterscheidung der Magnesia sehr viel Aufmerksamkeit zu verwenden, um sie nicht, wie dies häufig der Fall ist, mit anderen Erden zu verwechseln. Bei Anführung des Ganges der Analyse werden wir noch besonders auf mögliche Irrthümer zurückkommen.

Obgleich Kali die Magnesiasalze gleichfalls niederschlägt, so darf dies Reagens doch niemals anstatt des Ammoniaks zu ihrer Unterscheidung von Baryt-Strontian- oder Kalksalzen angewendet werden, weil es durch seinen nie fehlenden Gehalt an Kohlensäure auch diese fällt.

5. Thonerde. Äl.

Mit Ausnahme des Alauns (gewöhnlich schwefelsaures Thonerde-Kali) sind krystallisirte Thonerdesalze höchst selten. Ihre Auflösungen zeichnen sich durch einen süßen zusammenziehenden Geschmack vor denen der übrigen Erden aus, während die der Magnesia insbesondere stark bitter schmecken.

Kali erzeugt in den Thonerdeauflösungen einen schleimigen Niederschlag von Thonerdehydrat, welcher durch einen größeren Zusatz von Kali vollständig wieder verschwindet, indem sich die Thonerde als Säure mit dem Kali zu einer auflöslichen Verbindung vereinigt. Aus einer solchen alkalischen Thonerdeauflösung wird durch eine Auflösung von Chlorammonium die Thonerde wieder gefällt, wobei zu

bemerken ist, daß bei sehr kleinen Mengen Thonerde das Ganze bis zum Kochen erhitzt und einige Zeit hingestellt werden muß, um die Flocken der Thonerde bemerken zu können, in jedem Fall aber die Menge des Chlorammoniums ziemlich groß, und um so größer sein muß, je mehr Kali vorhanden war. Bei dieser Fällung bilden sich Chlorkalium und Wasser, Ammoniak entweicht und die Thonerde fällt als Hydrat nieder.

Die Auflöslichkeit der Thonerde in Kali ist ihr erstes und wichtigstes Kennzeichen, um sie von den übrigen Erden zu unterscheiden, und muß immer erwiesen sein, wenn man eine Substanz für Thonerde oder für eine Verbindung derselben erklärt. Denn nicht allein die Thonerde selbst und ihre löslichen Salze sind in Kali löslich, sondern auch ihre in Wasser unlöslichen Salze, z. B. die phosphorsaure, arseniksaure Thonerde u. s. w.

Ammoniak bewirkt in Thonerdesalzen einen schleimigen Niederschlag von Thonerdehydrat oder einem basischen Salze, welcher in einem Ueberschuß von Ammoniak eben so wenig wie in Ammoniaksalzen auflöslich ist. Kleine Mengen dieses Niederschlags sind bei ihrer durchscheinenden Beschaffenheit in der Flüssigkeit oft sogleich nicht zu bemerken, weshalb man das Ganze alsdann kurze Zeit stehen läßt. (Diese Vorsicht ist besonders nöthig, um Thonerde nicht mit Zinkoxyd im Verhalten gegen Ammoniak zu verwechseln.)

Das Verhalten der reinen Thonerdeverbindungen gegen Kobaltsolution vor dem Löthrohr ist ebenfalls ein sehr gutes, wenngleich meist entbehrliches Mittel, diese Erde zu erkennen.

Die Thonerdesalze unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, und von der Magnesia durch das gegen Kali.

Bemerkenswerth ist die Fähigkeit der nichtflüchtigen organischen Säuren, z. B. der Weinsteinsäure, die Fällung der Thonerde durch Alkalien zu hindern. Man muß in diesem Fall die organische Substanz durch Glühen zerstören, und den Rest in Chlorwasserstoffsäure auflösen, um jene Reaktionen hervorzubringen.

Phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen manche Reagentien wie reine Thonerde (Löslichkeit in Kali). In Essigsäure ist sie unauflöslich. Wird sie in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so wird sie durch essigsaures Natron gefällt. Auch in einem Ueberschuß von Thonerdesalzen ist sie auflöslich, ohne jedoch daraus durch essigsaures Natron gefällt zu werden.

III. Eigentliche Metalloxyde.

Die Salze der eigentlichen Metalloxyde unterscheiden sich im Allgemeinen dadurch von denen der Alkalien und Erden, daß sie durch Schwefelwasserstoff, und zwar mit besonderen Farben gefällt werden.

Bei der großen Wichtigkeit dieses Reagens für die Entdeckung der Metalle ist das Studium seines Verhaltens zu den Auflösungen der letzteren sehr zu empfehlen, und die nachfolgende Auseinandersetzung desselben absichtlich etwas speciell gegeben worden.

Die Fähigkeit des Schwefelwasserstoffs, als Reagens für Metalle (wir verstehen hierunter immer die eigentlichen, nicht die Alkali- und Erd-Metalle) zu dienen, gründet sich auf die Eigenschaft des Schwefels, mit ihnen Verbindungen einzugehen, welche in Wasser unlöslich sind, und sich dabei durch besondere Farben auszeichnen, während fast alle Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdmetalle in Wasser auflöslich sind. Wenn man daher zu irgend einem Metallsalze Schwefelwasserstoff setzt, so verbindet sich stets der Sauerstoff des Metalloxyds mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser, das Metall hingegen mit dem Schwefel, und die Säure des Salzes wird frei (bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst). Nur sehr wenige Metalle, z. B. Chrom und Titan, machen hiervon eine Ausnahme, weil sie zum Schwefel geringe Verwandtschaft haben, und auf nassem Wege ihre Verbindung mit demselben nicht hervorgebracht wird. Die Salze des Chromoxyds und der Titansäure werden deshalb vom Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, und wenn man die Säure des Salzes durch ein gleichzeitig hinzugesetztes

Alkali bindet, so wird das niederfallende Oxyd (Chromoxydhydrat oder Titansäurehydrat) nicht verändert.

Indessen sind die Umstände, unter denen die verschiedenen Metallsalze durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, verschieden, und diese für die Analyse außerordentlich wichtige Verschiedenheit rührt von dem verschiedenen Verhalten der Schwefelmetalle zu verdünnten Säuren her. Einige Schwefelmetalle sind nämlich in verdünnten Säuren (worunter wir hier insbesondere verdünnte Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure verstehen) auflöslich, andere nicht. Ist das erstere der Fall, so kann das neutrale Salz eines solchen Metalls durch Schwefelwasserstoff allein nicht zersetzt werden, weil die Säure des Salzes, welche, wie oben gesagt, frei wird, das sich bildende Schwefelmetall sogleich wieder auflösen würde, weshalb es überhaupt nicht entstehen kann.

Löst man z. B. schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol) und schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) jedes für sich in Wasser auf, und setzt zu beiden Auflösungen Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht in der Kupferauflösung sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer, und zwar scheidet der Schwefelwasserstoff das Kupfer bis auf die letzte Spur aus der Flüssigkeit ab, wenn man zu derselben eine hinreichende Menge des ersteren setzt, so viel nämlich, daß die Flüssigkeit nach dem Umschütteln noch stark danach riecht. Aus der Eisenauflösung hingegen wird nichts gefällt, ungeachtet Schwefeleisen ebenfalls ein schwarzer in Wasser unlöslicher Körper ist. Man sieht aus diesem Beispiel, wie vortrefflich sich Schwefelwasserstoff zur Trennung zweier solcher Metalle, wie Kupfer und Eisen, eignet. Der Grund ihres verschiedenen Verhaltens ist die Anwesenheit der Schwefelsäure, welche in dem durch das Wasser der Auflösung verdünnten Zustande auf Schwefelkupfer keine Wirkung ausübt, während sie Schwefeleisen mit Leichtigkeit auflöst. (Man entwickelt ja dadurch Schwefelwasserstoff.) Um nun das Eisen und alle ihm ähnlichen Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall fällen zu können, muß man die freiwerdende Säure durch ein Alkali (wozu am besten Ammoniak dient) neutralisiren, wobei es ganz gleichgültig ist, ob man dieses Alkali vor oder nach dem Zusatze des

Schwefelwasserstoffs anwendet, nur wird im ersteren Fall immer das Metalloxyd niedergeschlagen, aber durch den hinzuzufügenden Schwefelwasserstoff leicht in ein Schwefelmetall verwandelt. (Daß Chromoxyd und Titansäure Oxyde bleiben, wurde schon angeführt.)

Es ist leicht einzusehen, daß ein Metall, welches, wie das Eisen, aus seinen neutralen Salzen durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar ist, dies noch viel weniger sein werde, wenn man der neutralen Auflösung etwas von einer freien Säure (z. B. Chlorwasserstoffsäure) hinzugefügt hat, und andererseits, daß ein Metall, welches, wie das Kupfer, aus neutraler Lösung gefällt wird, (wobei dieselbe durch die freiwerdende Säure sauer wird), auch noch dann gefällt werden könne, wenn man dieser neutralen Lösung etwas von einer Säure hinzufügt.

Hätten wir in dem angeführten Beispiele statt des schwefelsauren Eisenoxyduls schwefelsaures Zinkoxyd gewählt und dies mit dem Kupfersalze verglichen, so würde der Erfolg ein etwas anderer gewesen sein. Setzt man nämlich zu einer neutralen Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd Schwefelwasserstoff (als Gas oder in wässriger Auflösung), so erfolgt ein weißer Niederschlag von Schwefelzink, allein während das Kupfer durch einen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden konnte, ist dies beim Zink nicht der Fall; denn wenn auch die Auflösung stark nach Schwefelwasserstoff riecht, so enthält sie doch noch eine ansehnliche Menge Zink aufgelöst. Das Zink wird also nur theilweise gefällt, und der Grund davon ist der, daß das Schwefelzink in verdünnten Säuren (hier in der Schwefelsäure) nicht unauflöslich sondern nur etwas schwerlöslich ist. So viel Schwefelzink nun durch die vorhandene Säure aufgelöst werden kann, bleibt aufgelöst, und nur das Uebrige fällt nieder. Das Zink steht also in dieser Beziehung zwischen dem Kupfer und Eisen in der Mitte. Wenn man indessen zu der neutralen schwefelsauren Zinkoxydauflösung zuvor ein wenig einer freien Säure setzt, so verhält sie sich nun wie in dem früheren Beispiel die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls, d. h. Schwefelwasserstoff fällt sie nicht mehr, weil nun so viel Säure vorhanden ist, daß

sämmtliches Schwefelzink aufgelöst bleiben würde. Da nun unter gleichen Umständen die Kupferauflösung immer noch, und zwar vollständig, gefällt wird, so sieht man leicht ein, daß es zur Unterscheidung und Trennung der Metalle vermöge ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff sehr zweckmäfsig ist, die zu prüfende Auflösung zuvörderst durch einige Tropfen einer Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure wählt, sauer zu machen, weil man nun eine scharfe Grenze zwischen jenen zwei Klassen von Metallen gezogen hat, zu deren einer das Kupfer, zu deren anderer Zink und Eisen gehören, während ohne diesen Zusatz von einer Säure manche Metalle, wie z. B. das Zink, bei der nachherigen Fällung durch Schwefelwasserstoff theils in dem Niederschlage theils noch in der Flüssigkeit sich befinden würden, und ihre Abscheidung also nicht möglich wäre.

Diese beiden Abtheilungen, in welche die Metalle (d. h. ihre Salze) nach ihrem Verhalten zum Schwefelwasserstoff zerfallen, müssen also sehr genau bekannt sein, und der Anfänger thut wohl, sich die zu jeder gehörigen Stoffe sogleich einzuprägen, wobei es am besten ist, sich die der ersten Abtheilung allein zu merken, weil ihrer nur wenige sind, und man alsdann unmittelbar auch das Verhalten der übrigen kennt.

I. Abtheilung: Metalle, welche nicht aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können, weil ihre Schwefelmetalle schon in verdünnten Säuren mehr oder minder leicht auflöslich sind.

Hierher gehören: Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt.

Ferner kann man gewissermaßen hierher Chrom als Chromoxyd und selbst Aluminium als Thonerde rechnen. Denn diese beiden Oxyde (sammt den selteneren eigentlichen Erden und den Oxyden des Cers und Titans) werden zwar durch Schwefelwasserstoff niemals gefällt, wohl aber durch das bei der Fällung der übrigen Glieder dieser Abtheilung gleichzeitig hinzugesetzte Alkali, und zwar als Oxyde, so daß sie sich, wenn sie mit Zink, Eisen etc. zusammen in einer Substanz enthalten sind, bei der Analyse gewöhnlich in dem Niederschlage befinden, welcher diese Metalle als Schwefelmetalle enthält.

II. Abtheilung: Metalle, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können.

Hierher gehören alle übrigen Metalle.

Ehe wir indessen zu den Metallen beider Abtheilungen übergehen, dürfen wir nicht vergessen, daß diese Klassifikation, wie so manche andere, in der That nicht ganz streng ist, daß es insbesondere auf die Natur der Säure ankommt, ob zuweilen eine Fällung durch Schwefelwasserstoff entstehen soll, oder nicht. Wir sahen z. B., daß eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd von Schwefelwasserstoff theilweise, und eine durch Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Mineralsäure sauer gemachte Auflösung dieses Salzes dadurch gar nicht gefällt wird. Nun wird aber nicht allein eine neutrale Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, sondern dies ist sogar bei einer mit Essigsäure sauer gemachten Auflösung dieses Salzes der Fall. Die Ursache ist, wie leicht einzusehen, die, daß Schwefelzink, welches schon in verdünnter Mineralsäure schwerlöslich ist, von so schwachen verdünnten Säuren, wie Essigsäure, gar nicht angegriffen wird. Während die neutrale Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxyd, Kobaltoxyd oder Eisenoxydul von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird, geschieht dies bei der neutralen essigsauren Auflösung dieser Oxyde.

Einige Metallsalze werden von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, weil der mit dem Metall verbundene Körper größere Verwandtschaft zu jenem hat, als der Schwefel. Dahin gehören gewisse Cyanverbindungen, z. B. die des Eisens (Nickels, Mangans, Kobalts). Deshalb giebt weder Ammoniumsulfhydrat noch Schwefelkalium eine Fällung in der Auflösung von Kaliumeisencyanür. Im Gegentheil wird Schwefel-eisen durch Cyankalium in dieses und in Schwefelkalium zersetzt.

Da indessen die schwächeren organischen Säuren so wie das Cyan selten vorhanden sind, und hier stets von Mineralsäuren die Rede ist, so kann man sehr gut die Unterscheidung der zuvor gemachten beiden Abtheilungen beibehalten, und wird ihren großen Nutzen bei der Analyse sehr bald erkennen.

Auflöslichkeit der Metallsalze.

Die Metalloxyde bilden im Allgemeinen mit denselben Säuren auflösliche oder unauflösliche (d. h. in Wasser) Verbindungen, mit welchen die Erden solche bilden. So sind alle kohlensauren, phosphorsauren, arseniksauren und fast alle oxalsauren, borsauren Metallsalze, ferner die meisten Cyanmetalle und viele ihrer Doppelsalze in Wasser unlöslich, während die essigsauren, schwefelsauren, salpetersauren Salze, die Chlormetalle u. s. w. im Allgemeinen auflöslich sind. Eine genauere Uebersicht findet man in den Abschnitten, welche von der Analyse einfacher Verbindungen handeln.

I. Abtheilung. Metalle, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden können.

1. Zink. Zn.

Das Metall wird von verdünnter Salpeter-, Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure leicht aufgelöst.

Die Salze des Zinkoxyds sind im Allgemeinen weiß; von den auflöslichen krystallisiren das schwefelsaure und essigsaure sehr gut, während das salpetersaure und das Chlorzink an der Luft schnell zerfließen.

Kali bewirkt in den Zinkauflösungen einen weißen schleimigen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, welcher sich in einer größeren Menge Kali leicht und vollständig auflöst (weil sich das Zinkoxyd, gleich der Thonerde, zum Kali wie eine Säure verhält.) Wird die verdünnte Auflösung des Zinkoxyds in Kali anhaltend gekocht, so scheidet sich der größte Theil von jenem wieder aus.

Ammoniak verhält sich wie Kali. War die Zinkauflösung sauer oder enthielt sie eine hinreichende Menge eines Ammoniaksalzes, so entsteht durch Ammoniak keine Fällung.

Die Auflöslichkeit des Zinkoxyds in Ammoniak charakterisirt dies Metall ganz besonders, unterscheidet das Oxyd namentlich von der Thonerde. Da das Zinkoxyd selbst in Kali und Ammoniak auflöslich ist, so sind auch alle seine Salze, selbst die in Wasser unlöslichen, darin löslich.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in Zinkauflösungen, welche durch eine Mineralsäure sauer gemacht sind, keinen Niederschlag; in neutralen Auflösungen hingegen einen weißen Niederschlag von Schwefelzink; doch ist die Fällung selbst bei einem Ueberschuß von Schwefelwasserstoff unvollständig, insofern ein Theil des Zinks durch die bei dieser Fällung frei werdende Säure aufgelöst bleibt. Wird die Zinkauflösung mit einem Alkali übersättigt, so schlägt Schwefelwasserstoff das Zink vollständig nieder, und es ist hierbei ganz gleichgültig, ob die alkalische Flüssigkeit klar sei (d. h. ob das Zinkoxyd in Kali oder Ammoniak aufgelöst wurde), oder ob sich durch den Zusatz von Alkali ein unauflösliches Zinksalz niederschlagen hatte, wie es z. B. der Fall wäre, wenn man die Zinkauflösung mit kohlensaurem Natron übersättigt hätte, wobei kohlensaures Zinkoxyd niederfällt, denn solche unlösliche Salze werden hier wie bei allen übrigen Metallen durch den hinzukommenden Schwefelwasserstoff leicht in Schwefelmetalle verwandelt.

Die weiße Farbe des Schwefelzinks charakterisirt das Zink ganz vorzüglich, denn kein anderes Metall bildet ein weißes Schwefelmetall.

Das Löthrohr liefert vortreffliche Kennzeichen, um das Zink aufzufinden, wenn es mit den anderen Metallen dieser Abtheilung gemengt ist. Mit Soda auf Kohle behandelt, werden die Zinkverbindungen reducirt, und es bildet sich auf der Kohle ein weißer Beschlag (von Zinkoxyd), welche Eigenschaft das Zink mit keinem der übrigen Metalle dieser Abtheilung gemein hat.

2. Mangan. Mn.

Das Mangan, welches wohl nie als Metall Gegenstand der Untersuchung ist, bildet fünf Oxyde, von denen das niedrigste, das Manganoxydul, als Basis von Salzen vorkommt, während die beiden höchsten, die Mangansäure und Uebermangansäure, stets als Säuren auftreten, und die beiden mittleren, das Oxyd und Superoxyd, in der Regel im freien Zustande Gegenstand der Untersuchung werden.

a. Manganoxydul. Mn.

Die Manganoxydulsalze zeichnen sich meistens durch eine schwach rosenrothe Farbe aus, welche auch ihren concentrirten Auflösungen eigen ist.

Kali bewirkt in ihren Auflösungen einen weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat, welcher an der Luft sehr bald braun wird, indem er sich in Manganoxydhydrat umwandelt. Gewöhnlich ist er schon im Moment der Fällung gelblich, weil die Auflösung lufthaltig ist.

Ammoniak verhält sich eben so. War aber die Manganauflösung sauer, oder enthält sie eine hinreichende Menge eines Ammoniaksalzes, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag, indessen scheidet sich beim Stehen einer solchen Auflösung allmählig braunes Manganoxyd aus.

Schwefelwasserstoff (als Gas oder in wässriger Auflösung) fällt die sauer gemachten Manganoxydauflösungen nicht, eben so wenig die neutralen, wenn die Säure des Salzes eine Mineralsäure ist. Wird aber gleichzeitig ein Alkali hinzugesetzt, so entsteht ein röthlicher (fleischrother) Niederschlag von Schwefelmangan, dessen Farbe für das Mangan sehr charakteristisch ist, aber nur dann bemerkt werden kann, wenn das Mangansalz ganz rein war. Enthält es dagegen, wie dies häufig der Fall ist, eine Spur Eisen, so ist der Niederschlag grau, und bei grösserer Menge Eisen schwarz.

Schmilzt man auf einem Platinblech etwas trocknes kohlensaures Natron und salpetersaures Kali zusammen (was mit Hülfe der einfachen Lampe sehr leicht geschieht), bringt in die geflossene Masse etwas von einer Manganverbindung und schmilzt sie wiederum kurze Zeit, so erscheint sie nach dem Erkalten grün gefärbt, indem sich mangansaures Alkali bildet. Diese Reaktion ist höchst empfindlich, da selbst Spuren von Mangan sie hervorbringen; zugleich ist sie charakteristisch, da kein anderes Metall diese Erscheinung giebt, und endlich hat die Gegenwart anderer Metalle keinen Einfluss darauf.

b. Manganoxyd. Mn.

Dieses Oxyd, welches in der Natur rein, als Braunit,

häufiger jedoch im Zustande des Hydrats, als Manganit, vorkommt, löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit dunkelbrauner Farbe auf. Die Auflösung enthält Manganchlorid (MnCl^3), entwickelt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor, indem sie sich in Manganchlorür (MnCl) verwandelt. Dies geschieht sehr schnell beim Kochen, wobei sie zuletzt farblos wird, und nun die Reaktionen einer Manganoxydauflösung giebt.

In Schwefelsäure ist Manganoxyd an und für sich unauflöslich; es verwandelt sich, mit der concentrirten Säure erhitzt, in dunkelgrünes unlösliches schwefelsaures Salz, welches durch Wasser vollständig zersetzt wird. Enthält es aber etwas Oxydul, so entsteht eine rothe Auflösung.

Das natürlich vorkommende, das reine sowohl wie sein Hydrat, geben auf unglasirtem Porzellan einen braunen Strich. (Unterschied vom Superoxyde.)

Das Manganoxyd wird durch sein Verhalten zu einer geschmolzenen Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf die angeführte Art leicht als eine Manganverbindung erkannt.

Es giebt eine chemische Verbindung dieser beider Oxyde, das Manganoxyd-Oxydul, MnMn , welche sowohl in der Natur vorkommt (als Hausmannit), als auch beim anhaltenden Glühen von Manganoxyd, Superoxyd, kohlensaurem Manganoxydul oder anderen Salzen des letzteren mit flüchtigen Säuren sich bildet. Sie verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie das Manganoxyd, entwickelt aber beim Glühen gar kein Sauerstoffgas. Die Probe auf trockenem Wege läßt sie leicht als eine Manganverbindung erkennen.

c. Mangansuperoxyd. Mn .

Es findet sich in der Natur als Pyrolusit, und seine Hydrate lassen sich künstlich auf mehrfache Art darstellen.

Der Pyrolusit giebt auf unglasirtem Porzellan einen schwarzen Strich. Beim Glühen entwickelt er Sauerstoffgas (aber kein Wasser, wenn er ganz frei von Manganit ist).

Zu Chlorwasserstoffsäure verhält sich das Mangansuperoxyd wie das Oxyd, und von der Probe auf trockenem Wege gilt dasselbe.

d. Mangansäure, Mn , und Uebermangansäure, Mn .

Wenn man Mangansuperoxyd mit Kali oder salpetersaurem Kali glüht, so erhält man eine dunkelschwarzgrüne Masse, welche sich in wenig Wasser mit intensiv grüner Farbe auflöst. Das Mangansuperoxyd nimmt nämlich (entweder von der Salpetersäure, oder aus der Luft, oder von einem anderen Theile seiner eigenen Substanz) noch Sauerstoff auf, und verwandelt sich dadurch in Mangansäure, welche mit Kali ein auflösliches Salz bildet, das, wie alle Salze dieser Säure, sich durch eine grüne Farbe auszeichnet.

Von Säuren wird diese grüne Auflösung sogleich intensiv roth gefärbt, indem die Mangansäure sich in eine höhere Oxydationsstufe, in Uebermangansäure, und in Mangansuperoxyd verwandelt. Jene bleibt mit Kali verbunden aufgelöst, und zeichnet sich in allen ihren Salzen durch die rothe Färbung aus; das letztere scheidet sich als Hydrat in braunen Flocken ab.

Hatte man Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung der grünen Auflösung des mangansauren Kali's gewählt, so verwandelt sich die rothe Farbe der Flüssigkeit bald in eine braune, und beim Kochen wird sie entfärbt, indem sich zuerst Manganchlorid und dann Manganchlorür bilden.

(Wegen des Farbenwandels der Auflösung des mangansauren Kali's, welcher schon durch bloßes Wasser erfolgt, nannte man die geglühte Masse in früherer Zeit Chamaeleon minerale.)

Die Auflösungen mangansaurer und übermangansaurer Salze werden durch viele reducirende Körper entfärbt.

Schwefelwasserstoff entfärbt diese Auflösungen sogleich, indem ein weißer Niederschlag von Schwefel entsteht. Es verbindet sich nämlich sein Wasserstoff mit einem Theil des Sauerstoffs der Mangan- oder Uebermangansäure zu Wasser, wodurch sie zu Manganoxydul reducirt werden, welches mit dem übrigen Schwefelwasserstoff sich zu Schwefelmangan umsetzt, das nur dann nicht niederfällt, wenn eine freie Säure vorhanden ist.

Die Verbindungen beider Säuren sind durch ihre inten-

sive Färbung und Zersetzbarkeit so leicht zu erkennen, daß sie mit anderen Stoffen nicht verwechselt werden können.

Von allen Reaktionen auf Mangan ist die Probe auf trockenem Wege die allein zuverlässige, wenn das Metall mit anderen Stoffen gemengt oder verbunden ist.

3. Eisen. Fe.

Das regulinische Eisen wird von Chlorwasserstoffsäure und von verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung leicht aufgelöst. Die Auflösung enthält ein Oxydulsalz. Kohlenhaltiges Eisen (z. B. Roheisen) liefert hierbei ein übelriechendes Gas, so wie einen schwarzen kohligen Rückstand. Auch in Salpetersäure löst sich Eisen leicht auf, in der Kälte als Oxydul, in der Hitze als Oxyd. Bei dem kohlenhaltigen bleibt ein bräunlicher Rückstand.

Die beiden Oxyde des Eisens bilden mit den Säuren Salze. Die Eisenoxydulsalze besitzen, wenn sie in Wasser auflöslich sind, eine grünlichblaue Farbe, während die unlöslichen weiß, bläulich, grünlich, selbst gelb (das oxalsaure Eisenoxydul) gefärbt sind. Ihre Auflösungen sind in der Regel farblos. Sie verwandeln sich, besonders in aufgelöster Form, leicht in basische Eisenoxydsalze. Die Eisenoxydsalze besitzen im Allgemeinen eine weiße oder gelbe Farbe, besonders aber sind ihre Auflösungen gelb gefärbt.

a. Eisenoxydul. Fe.

Ammoniak bewirkt in der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes einen grünen Niederschlag, der an der Luft schwarz, dann braunroth wird. Bei Ausschluß der Luft würde der Niederschlag (Eisenoxydulhydrat) weiß sein, allein er oxydirt sich außerordentlich leicht, so daß er gewöhnlich grün erscheint, gefärbt durch Eisenoxydoxydul, welches sehr dunkelgrün, fast schwarz ist, während er zuletzt sich in braunes Eisenoxydhydrat verwandelt. (Kali verhält sich eben so.) War die Eisenauflösung sauer, oder enthielt sie eine hinreichende Menge eines Ammoniaksalzes, so verhält sich Ammoniak zu derselben ähnlich wie zu einer solchen Manganauflösung.

Kaliumeisencyanür bringt einen hellblauen Niederschlag hervor, welcher ein Gemenge von cyankaliumhaltigem Eisencyanür und Eisencyanidcyanür ist. (Bei vollständigem Ausschluss der Luft würde er weiß sein.) Er ist in Säuren unauflöslich.

Kaliumeisencyanid bringt einen dunkelblauen Niederschlag von Eisencyanidcyanür (Berlinerblau) hervor, welcher in Säuren unauflöslich ist.

Diese beiden Reagentien werden sehr häufig zur Entdeckung des Eisens angewendet, weil sie, besonders aber das letztere, selbst sehr geringe Spuren von Eisen anzeigen; doch erfordert ihr Gebrauch einige Vorsicht. Versetzt man nämlich ihre Auflösung mit etwas von einer Säure, so erscheint nach längerer Zeit gewöhnlich ein geringer blauer Niederschlag oder eine blaue Färbung der Flüssigkeit, dadurch nämlich, daß die Säure auf das Cyankalium zerlegend wirkt, wodurch etwas Cyaneisen abgeschieden wird. Deswegen muß man bei der Prüfung saurer Flüssigkeiten auf einen Eisengehalt mittelst dieser Reagentien die Wirkung sogleich oder nach sehr kurzer Zeit beobachten, überhaupt einen Säureüberschuß möglichst vermeiden.

Am entbehrlichsten ist das Kaliumeisencyanür, während das Kaliumeisencyanid, wie wir sogleich sehen werden, ein vortreffliches Mittel abgibt, um einen Gehalt an Eisenoxydul in Eisenoxydauflösungen zu entdecken.

Schwefelwasserstoffgas oder seine wässerige Auflösung zerlegt saure Eisenoxydulauflösungen so wie diejenigen neutralen nicht, welche eine Mineralsäure enthalten (essigsaures E. wird gefällt); auf gleichzeitigen Zusatz eines Alkali's entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen (Eisensulfuret, Fe), welcher, in geringer Quantität in einer Flüssigkeit vertheilt, dunkelgrün erscheint.

b. Eisenoxyd. Fe .

Die neutralen Auflösungen der Eisenoxydsalze färben sich beim Erhitzen dunkelroth und setzen beim Kochen ein basisches Salz in Gestalt eines braunen Niederschlags ab.

Ammoniak giebt einen rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Kali wirkt eben so.

Alle nicht flüchtige organische Substanzen, besonders aber solche organische Säuren (z. B. Weinsäure) verhindern die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien. Bei ihrer Gegenwart muß die Probe so lange erhitzt werden, bis die organische Substanz zerstört ist, worauf man den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und nun durch ein Alkali das Eisenoxyd fällt.

Kaliumeisencyanür bewirkt einen dunkelblauen Niederschlag von Eisencyanidcyanür, der in Säuren unlöslich ist, und schon bei sehr geringen Mengen von Eisenoxyd sichtbar wird.

Kaliumeisencyanid bringt keinen Niederschlag hervor, sondern färbt die Auflösung nur etwas dunkler. Ist eine Spur von Eisenoxydul zugegen (oder, was dasselbe ist, enthält das Reagens noch etwas Kaliumeisencyanür), so entsteht eine grüne Färbung.

Schwefelcyankalium erzeugt eine dunkelblutrothe Färbung in Eisenoxydauflösungen, und ist ein außerordentlich empfindliches Reagens, da selbst die kleinsten Spuren von Eisenoxyd noch angezeigt werden. Diese Färbung wird durch die meisten Säuren nicht zerstört, nur eine große Menge Salpetersäure, so wie Oxalsäure, Phosphorsäure und Arsensäure machen sie verschwinden, auch darf das Schwefelcyankalium kein kohlensaures Kali enthalten, weil die Färbung bei geringen Mengen von Eisenoxyd durch einen Ueberschuß des Reagens dann wieder verschwindet. Sie rührt von Schwefeleisencyanid her, welches ein auflösliches stark gefärbtes Salz ist.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser bewirken in neutralen und in sauren Eisenoxydauflösungen einen weißen Niederschlag von Schwefel, indem das Eisenoxyd (gleich den höheren Oxyden des Mangans) zu Eisenoxydul reducirt wird. Fügt man ein Alkali im Ueberschuß hinzu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen (welches immer mit dem aus Eisenoxydulsalzen entstehenden identisch ist).

Sehr häufig hat man mit Substanzen zu thun, welche gleichzeitig beide Oxyde des Eisens enthalten. Dahin gehö-

ren der Magneteisenstein (FeFe), welcher eine chemische Verbindung beider ist. Ferner der Eisenhammerschlag, die der Luft ausgesetzt gewesenen Eisenoxydulsalze und ihre Auflösungen, manche Mineralien u. s. w.

Um in diesen Substanzen gleichzeitig das Vorhandensein beider Oxyde nachzuweisen, löst man die in Wasser unlöslichen im fein gepulverten Zustande in Chlorwasserstoffsäure auf, was beim Ausschluss der Luft geschehen muss, damit sich ein Gehalt an Oxyd nicht etwa erst hierbei bilden kann. (Zweckmässig geschieht das Auflösen in der Säure in langhalsigen Kolben und unter Hinzufügung einiger Stücke Marmor, dessen hierbei sich entwickelnde Kohlensäure den Zutritt der Luft verhindert.) Die erhaltene Auflösung verdünnt man mit Wasser und theilt sie in zwei Theile.

Zu dem einen Theil setzt man etwas Kaliumeisen-cyanid. Entsteht dadurch ein dunkelblauer Niederschlag, so ist Eisenoxydul vorhanden.

Zu dem anderen Theil setzt man entweder Schwefelcyankalium oder ein frisch bereitetes klares Schwefelwasserstoffwasser; entsteht dadurch im ersten Fall eine blutrothe Färbung, im letzteren ein weisser Niederschlag, so ist Eisenoxyd vorhanden. (Bei sehr kleinen Mengen Eisenoxyd ist Schwefelcyankalium dem Schwefelwasserstoffwasser vorzuziehen, weil eine Trübung des letzteren nach längerer Zeit auch durch den Einfluss der Luft erzeugt sein könnte.)

4. Nickel. Ni.

Das metallische Nickel kommt häufig als eine graue poröse Masse (Nickelschwamm) vor. Am leichtesten löst es sich in Salpetersäure, weniger gut, und besonders erst beim Erhitzen, in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure. Das Nickel hat nur ein Oxyd, Ni, welches Salze bildet. Die Nickelsalze besitzen im allgemeinen eine grüne Farbe, und geben grüngefärbte Auflösungen. Diese Eigenschaft charakterisirt sie unter allen Metallen dieser Abtheilung, und nur die Salze und Auflösungen des Chromoxyds könnten in dieser Beziehung mit ihnen verwechselt werden.

Kali bringt einen hellgrünen Niederschlag von Nickeloxydhydrat hervor.

Ammoniak erzeugt, wenn es in geringer Menge hinzugefügt wird, gleichfalls einen grünen Niederschlag, welcher in einer etwas größeren Menge Ammoniak mit blauer Farbe auflöslich ist. Diese Eigenschaft zeichnet das Nickel vor allen anderen Metallen dieser Abtheilung aus, und kommt überhaupt nur noch dem Kupfer zu, welches durch sein Verhalten zum Schwefelwasserstoff leicht vom Nickel zu unterscheiden ist. War die Nickelauflösung sauer, oder enthielt sie ein Ammoniaksalz, so bewirkt Ammoniak sogleich diese blaue Auflösung ohne vorgängigen Niederschlag. Bemerkenswerth ist, daß die blaue Farbe nur bei concentrirteren Flüssigkeiten deutlich, und bei weitem nicht so intensiv als die vom Kupfer herrührende ist.

Cyankalium bildet einen grünen Niederschlag von Cyannickel, der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels mit gelber Farbe auflöst. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus dieser Auflösung das Cyannickel wieder ab.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser fällt die sauren Nickelauflösungen, so wie die Auflösung von Cyannickel in Cyankalium gar nicht, die neutralen, welche eine starke Säure enthalten, fast nicht, und erst auf Zusatz eines Alkali entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelnickel, welcher sich an der Luft schnell oxydirt, und in geringer Menge in der alkalischen Flüssigkeit auflöslich ist, daher sie braun erscheint.

5. Kobalt. Co.

Das Kobalt kommt wohl selten im metallischen Zustande bei Untersuchungen vor. Es verhält sich zu Säuren wie das Nickel. Die Auflösungen enthalten das Metall stets als Oxyd.

Das Kobalt bildet zwei Oxyde, welche sich mit den Säuren zu Salzen verbinden; davon ist das Kobaltoxyd, Co, das bei weitem gewöhnlichste. Die Kobaltoxydsalze charakterisiren sich durch eine intensiv rothe, seltener blaue Farbe und rothgefärbte Auflösungen, und zeichnen sich hierdurch vor allen anderen Metallsalzen aus. Die

concentrirte saure Auflösung des Chlorürs ist dunkelblau gefärbt, wird aber durch Verdünnung roth.

Kali bewirkt in den Auflösungen der Kobaltoxydsalze einen blauen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist und an der Luft grün wird, indem er sich theilweise höher oxydirt. Erhitzt man die Flüssigkeit, ehe er diese Veränderung erlitten hat, zum Kochen, so wird er in der Regel blaßroth, indem er sich in Kobaltoxydhydrat verwandelt. Dasselbe geschieht oft schon beim Stehen in der Kälte und beim Ausschuß der Luft.

Ammoniak giebt ebenfalls einen blauen Niederschlag, welcher durch mehr Ammoniak grün wird und sich zum Theil zu einer bräunlichen Flüssigkeit auflöst, welche an der Luft dunkler wird. War aber die Kobaltauflösung sauer, oder enthält sie ein Ammoniaksalz, so bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, sondern sogleich eine braune Auflösung. Dieses Verhalten charakterisirt die Kobaltoxydsalze ganz besonders und unterscheidet sie namentlich von denen aller übrigen Metalle dieser Abtheilung.

Cyankalium bringt einen hellbraunen Niederschlag von Kobaltcyanür hervor, der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels und besonders leicht bei Gegenwart von freier Cyanwasserstoffsäure wieder auflöst. Verdünnte Schwefelsäure fällt diese Auflösung nicht. (Unterschied vom Nickel.)

Anmerkung. In der frisch bereiteten Auflösung des Kobaltcyanürs in Cyankalium entsteht durch Schwefelsäure immer eine Fällung, selbst wenn das Cyankalium frei von Kieselsäure war, was nicht immer der Fall ist. Jene Auflösung enthält nämlich Kaliumkobaltcyanür ($KCy + CoCy$), welches durch die Säure unter Abscheidung von $CoCy$ zersetzt wird. An der Luft oder beim Erhitzen und Abdampfen verwandelt sie sich indessen in eine Auflösung von Kaliumkobaltcyanid ($3KCy + CoCy^3$), welches von verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt wird.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in sauren Kobaltoxydauflösungen keinen, in neutralen, die eine stärkere Säure enthalten, fast keinen Niederschlag; auf Zusatz eines Alkali entsteht aber sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt.

Die kleinsten Mengen von Kobalt können vor dem

Löthrohr durch die smalteblaue Farbe erkannt werden, welche das Kobaltoxyd den Glasflüssen mittheilt. Die Gegenwart der meisten anderen Metalloxyde verhindert diese Reaktion nicht, wenn jene nicht in sehr großer Menge vorhanden sind.

Das Löthrohr ist deshalb das vorzüglichste Mittel, das Kobalt in allen seinen Verbindungen zu entdecken.

6. Chrom. Cr.

Das Chrom bildet mehrere Oxydationsstufen, von denen das Chromoxyd und die Chromsäure die wichtigsten sind.

Alle Chromverbindungen sind durch ihre Färbung ausgezeichnet, welche bei denen des Oxyds grün oder violett, bei denen der Säure gelb oder roth ist.

a. Chromoxyd. Cr.

Das reine Chromoxyd ist ein grünes Pulver, welches im geglühten Zustande in den meisten Säuren unauflöslich ist. Sein Hydrat ist mehr graugrün, und in Säuren leicht löslich; die Auflösungen besitzen eine intensiv grüne Farbe. Die Verbindung von schwefelsaurem Chromoxyd mit schwefelsaurem Kali (oder schwefelsaurem Ammoniak), der Chromalaun, zeigt im krystallisirten und aufgelösten Zustande eine dunkelviolette Farbe, welche jedoch beim Erhitzen der Auflösung in grün übergeht. Auch die oxalsauren Salze und Doppelsalze des Chromoxyds sind blau oder violett gefärbt.

Kali erzeugt in Chromoxydauflösungen einen graugrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, welcher in einem Ueberschuß von Kali mit grüner Farbe auflöslich ist. Durch Kochen oder einen Zusatz von Chlorammonium wird er daraus wiederum gefällt.

Ammoniak bewirkt denselben graugrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, welcher in einem Ueberschuß von Ammoniak theilweise mit röthlicher Farbe auflöslich ist. Durch längeres Erhitzen oder Kochen wird alles Chromoxyd gefällt. Enthält die Auflösung nichtflüchtige organische Substanzen, besonders Säuren (z. B. Weinsteinsäure), so giebt Ammoniak keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff bringt in neutralen und sauren Chromoxydauflösungen keinen Niederschlag von Schwefelmetall hervor; selbst wenn man gleichzeitig ein Alkali, z. B. Ammoniak hinzufügt, fällt doch nur Chromoxydhydrat nieder.

b. Chromsäure. Cr.

Von den chromsauren Salzen sind die beiden Kalisalze und das Bleisalz die am häufigsten vorkommenden. Das neutrale chromsaure Kali ist ein intensiv gelbes, das saure ein rothes Salz; beide theilen selbst großen Mengen Wasser ihre Farbe mit. Setzt man zu der Auflösung des neutralen eine Säure, so färbt sie sich roth, indem die Hälfte der Basis an die hinzugesetzte Säure tritt, und die Chromsäure dieses Theils sich mit der anderen Hälfte zu dem sauren Salze verbindet. Das chromsaure Bleioxyd, als Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb bekannt, ist ein gelbes, in Wasser und verdünnten Säuren unauflösliches Pulver. Auch fast alle anderen Metall- und Erdsalze der Chromsäure sind in Wasser unlöslich.

Wird die concentrirte Auflösung eines chromsauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol gekocht, so färbt sie sich intensiv grün, indem sich Aethylchlorür entwickelt. Die Chromsäure wird nämlich hierbei zu Chromoxyd reducirt, welches als Chromchlorid in der Auflösung bleibt, die sich nun gegen Reagentien wie eine Chromoxydauflösung erhält.

Dieses Verhalten zeichnet die Chromsäure und ihre Verbindungen vor denen aller anderen Metalle aus. Es trifft selbst bei den unlöslichen chromsauren Salzen, z. B. bei dem Bleisalze, ein.

Auch Chlorwasserstoffsäure allein bewirkt die Reduktion, nur viel langsamer; in diesem Fall entwickelt sich Chlor.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt, selbst in verdünnten Auflösungen, einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd, welches in verdünnten Säuren (Salpetersäure) unlöslich ist.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser giebt in sauren Auflösungen chromsaurer Salze einen Niederschlag von Schwefel, während sich die Flüssigkeit grün

färbt. Auch hier findet eine Reduktion zu Chromoxyd statt, indem der übrige Sauerstoff der Chromsäure sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser verbindet und der Schwefel abgeschieden wird.

Alle Chromverbindungen können auch vor dem Löthrohr an der smaragdgrünen Färbung der Glasflüsse erkannt werden; doch verhalten sich einige andere Metalle (z. B. Uran) in mancher Beziehung ähnlich. Wird eine Chromoxydverbindung mit salpetersaurem Kali geglüht, so wird chromsaures Kali gebildet, daher die Masse mit Wasser eine gelbgefärbte Auflösung bildet.

Die intensive Färbung aller Chromverbindungen leitet schon von selbst auf die Gegenwart dieses Metalls, das nicht wohl übersehen werden kann.

Vergleicht man die in dieser Abtheilung stehenden Metalloxyde, so bemerkt man, daß Schwefelwasserstoff und Ammoniak im Allgemeinen diejenigen Reagentien sind, welche die einzelnen am besten unterscheiden.

II. Abtheilung. Metalle, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können.

Daß der Grund, weshalb alle Metalle dieser Abtheilung aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff, und zwar vollständig, fällbar sind, darin liege, daß ihre Schwefelmetalle in verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind, wurde schon früher (S. 25) angeführt. Es ist indessen leicht begreiflich, daß nicht alle Schwefelmetalle dieser Abtheilung in gleichem Grade unlöslich in verdünnten Säuren sind, und in der That sind es die einen mehr, die anderen weniger. Da nun aber alle, ohne Ausnahme, von concentrirten Säuren vollkommen zersetzt werden, so muß man, wenn man Metalloxyde in Säuren aufgelöst hat, die saure Auflösung stets hinreichend verdünnen, ehe man Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet, und zwar um so stärker, je mehr Säure zum Auflösen angewandt wurde. Ganz besonders gilt dies bei der An-

wendung von Königswasser, welches die Fällung von Schwefelmetallen am leichtesten verhindert.

Wiewohl sich die Metalle dieser Abtheilung gegen Schwefelwasserstoff ganz gleich verhalten, wenn ihre Auflösungen etwas sauer sind, so zeigen sie doch einen sehr wichtigen Unterschied, sobald sie alkalisch sind. Enthält nämlich die Flüssigkeit ein Alkali, z. B. Kali oder Ammoniak, in freiem Zustande, so wirkt das Schwefelwasserstoffgas auch auf dieses, und es entsteht Schwefelkalium oder Schwefelammonium.

Ist nun das aus dem Metallsalze gleichzeitig entstehende Schwefelmetall eine Basis (Sulfobasis), d. h. entspricht es in der Zusammensetzung einem basischen Oxyde, so hat das Schwefelkalium oder Schwefelammonium, welche natürlich ebenfalls Basen sind, darauf keine Wirkung. Daher fällt ein solches basisches Schwefelmetall vollständig nieder, wenn man Schwefelwasserstoff zu der alkalischen Auflösung oder überhaupt zu der freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit setzt, welche ein solches Metall enthält. Aus diesem Grunde können auch die Metalle der abgehandelten ersten Abtheilung so gut und vollständig durch Schwefelwasserstoff aus alkalischen Flüssigkeiten gefällt werden, denn ihre Oxyde (Zinkoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd) sind entschiedene Basen. Allein nicht minder gilt dies von einem Theil derjenigen Metalle unserer zweiten Abtheilung, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, z. B. vom Kupfer, Silber, Blei, Wismuth, Kadmium und Quecksilber, deren Oxyde gleichfalls entschiedene Basen sind.

Ist aber das durch Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelmetall eine Säure (Sulfosäure), d. h. entspricht es in der Zusammensetzung einem elektronegativen Oxyde, einer metallischen Sauerstoffsäure, so wird es von dem gleichzeitig entstehenden Schwefelkalium oder Schwefelammonium aufgelöst, und es entsteht aus der Verbindung beider ein Schwefelsalz. Dies ist der Grund, weshalb mehrere Metalle der zweiten Abtheilung, diejenigen nämlich, deren Oxyde vorzugsweise Säuren sind, und die deswegen elektronega-

tive Metalle genannt werden, bei Anwesenheit eines Alkali's vom Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden können. Hierher gehören Zinn, Antimon und Arsenik. Leitet man z. B. durch eine Auflösung von Zinnsäure in Kali Schwefelwasserstoff, so entsteht kein Niederschlag, nur eine gelbe Färbung, indem das entstehende Schwefelzinn (Zinnsulfid) vom Schwefelkalium aufgelöst wird, mit welchem es ein Salz, Kaliumsulfostannat, bildet.

Es ist bei diesen Metallen in manchen Fällen selbst nicht einmal nöthig, freies Alkali zu ihren Salzen hinzuzufügen, um sie durch Schwefelwasserstoff unfällbar zu machen. Leitet man z. B. durch die Auflösung des krystallisirten arseniksauren Natrons ($\text{Na}^2 \ddot{\text{As}}$) Schwefelwasserstoffgas, so wird der Sauerstoff des Salzes durch Schwefel ersetzt, und man hat zuletzt eine Auflösung von Natriumsulfarseniat ($\text{Na}^2 \text{As}$).

Sehr häufig bedient man sich des Ammoniumsulfhydrats anstatt des Schwefelwasserstoffs und Alkali's, nämlich theils um die Metalle der ersten Abtheilung zu fällen, theils um die elektronegativen Metalle der zweiten Abtheilung von den elektropositiven zu trennen. Was die Natur dieses Reagens betrifft, so ist es ein Schwefelsalz. Wenn nämlich bei seiner Bereitung ein Uebermaß von Schwefelwasserstoffgas durch Ammoniak geleitet wird, so verbindet sich der Wasserstoff eines Theils Schwefelwasserstoff mit dem Ammoniak zu Ammonium, und dieses mit dem Schwefel zu Schwefelammonium, welches sich seinerseits als eine Basis mit dem übrigen Schwefelwasserstoff, der eine Säure ist, zu einem Schwefelsalz vereinigt, welches man zuweilen, jedoch unrichtig, Schwefelwasserstoff-Ammoniak nennt, und das besser als Ammoniumsulfhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium) bezeichnet wird.

Dafs diese Verbindung nun alle elektropositiven (basischen) Schwefelmetalle vollständig niederschlagen müsse, ergibt sich daraus, dafs sie von diesen nicht zersetzt werden kann, weil das Schwefelammonium immer eine stärkere Basis ist, als diese Schwefelmetalle. Wenn sie hingegen mit einem elektronegativen Schwefelmetall (Sulfid, Sulfosäure), z. B. Schwefelzinn, Schwefelantimon oder Schwefelarsenik,

in Berührung kommt, so erfolgt eine Zersetzung, weil der Schwefelwasserstoff im Ammoniumsulfhydrat eine sehr schwache, leicht Gasform annehmende Säure ist (analog der Kohlensäure), welche daher von jenen Schwefelmetallen ausgetrieben wird, die sich an ihrer Stelle mit dem Schwefelammonium zu auflöslichen Schwefelsalzen verbinden.

Nur wegen seiner leichten Darstellbarkeit wendet man das Ammoniumsulfhydrat an, denn die höheren Schwefelungsstufen des Kaliums oder Natriums, wie sie z. B. durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Alkali mit einem Ueberschuß von Schwefel erhalten werden, sind eben so brauchbar, selbst in einigen Fällen noch vorzuziehen.

Es ergibt sich also, daß die Metalle der zweiten Abtheilung, d. h. diejenigen, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, wieder in zwei Klassen zerfallen: A. in solche, welche aus sauren wie aus alkalischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff gleich gut und vollständig fällbar sind; und B. in solche, welche nur aus sauren, nicht aus alkalischen Flüssigkeiten durch dieses Reagens gefällt werden können.

Zu A. gehören: Kupfer, Wismuth, Blei, Silber, Quecksilber und Kadmium.

Zu B. gehören: Zinn, Antimon und Arsenik.

A. Metalle, welche sowohl aus sauren, wie auch aus alkalischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff vollständig fällbar sind.

1. Kupfer. Cu.

Die Kupferverbindungen gehören zu den am leichtesten erkennbaren Substanzen, denn außerdem, daß sie in Auflösungen durch mehrere sehr empfindliche Reagentien sich nachweisen lassen, so geben die physikalischen Eigenschaften des regulinischen Metalls, besonders seine Farbe, ein leichtes Mittel ab, seine Gegenwart zu erkennen.

Das metallische Kupfer löst sich am leichtesten in Salpetersäure auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von concentrirter beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure aufgelöst. Von Chlorwasserstoffsäure wird es bei keiner Temperatur angegriffen, und nur bei Luftzutritt löst sich eine kleine Menge auf.

a. Kupferoxydul. Cu.

Das Kupferoxydul ist durch seine rothe Farbe, so wie durch sein Verhalten zu den Säuren ausgezeichnet. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt es in Kupferoxyd und Kupfer, von denen jenes sich in der Säure mit blauer Farbe auflöst, während das Metall zurückbleibt. Von Chlorwasserstoffsäure wird es zu einer braungelben, oder, wenn etwas Chlorid sich gebildet hat, dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst, welche Kupferchlorür enthält, und woraus durch Wasser das letztere in Form eines weissen Pulvers gefällt wird. Von Salpetersäure wird das Kupferoxydul leicht mit blauer Farbe aufgelöst, indem es dabei oxydirt wird.

Andere Kupferoxydulsalze, als das Chlorür, kommen wohl höchst selten vor; sie besitzen eine weisse, gelbe oder rothe Farbe. Unter ihnen sind die Haloidsalze, z. B. Kupfercyanür und Kupfersulfocyanür, Kupferjodür, sämmtlich weisse Pulver, viel festere Verbindungen, als die entsprechenden Oxydsalze, während die Sauerstoffsalze sich sehr leicht zersetzen, und überhaupt wenig bekannt sind.

Die Auflösungen der Kupferoxydulsalze charakterisiren sich ferner durch ihr Verhalten zu Kali und Ammoniak.

Kali bewirkt einen gelben Niederschlag von Kupferoxydulhydrat.

Ammoniak verhält sich ähnlich; doch löst sich der Niederschlag durch etwas mehr Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche an der Luft durch Oxydation schnell blau wird. Gewöhnlich enthalten Kupferoxydulauflösungen ein wenig Oxyd, daher sie mit Ammoniak sogleich eine schwach blaue Färbung geben.

b. Kupferoxyd. Cu.

Das Kupferoxyd ist schwarz; seine Salze sind, wenigstens im wasserhaltigen Zustande, blau oder grün, und geben blaue oder, wie z. B. das Chlorid, grüne Auflösungen. Diese Färbung ist ein Hauptcharakter für die Kupferoxydsalze, der sie von den meisten übrigen Metallsalzen unterscheidet.

Kali, in geringer Menge hinzugesetzt, erzeugt einen hellgrünen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist (indem sich nur ein Theil der Säure des angewandten Salzes mit Kali verbunden hat). Durch mehr Kali wird der Niederschlag hellblau, und ist dann Kupferoxydhydrat. Erhitzt man dasselbe mit der Flüssigkeit zum Kochen, so wird es schwarz, indem es sich in reines Kupferoxyd verwandelt.

Ammoniak verhält sich wie Kali, doch löst sich der Niederschlag in einem Uebermaß von Ammoniak leicht zu einer blauen Flüssigkeit auf, deren Farbe je nach der Menge des Kupfers mehr oder weniger intensiv ist. Dieses empfindliche Reagens ist das vorzüglichste für die Entdeckung des Kupfers, und es könnte das letztere in dem Verhalten zum Ammoniak nur mit dem Nickel verwechselt werden, von dem es durch sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff (Fällbarkeit aus sauren Auflösungen) sehr leicht zu unterscheiden ist. War die Kupferauflösung sauer, so entsteht durch Ammoniak anfänglich kein Niederschlag, sondern sogleich die blaue Färbung.

Kohlensaures Ammoniak verhält sich eben so.

Schwefelwasserstoff fällt die Kupferoxydsalze mit schwarzer, bei kleinen Mengen mit dunkelbrauner Farbe.

Das Verhalten vor dem Löthrohr, insbesondere die Reductionsprobe mit Soda, ist ein ausgezeichnetes Mittel, kleine Mengen Kupfer schnell zu entdecken. Doch ist die Gegenwart mancher anderen Metalle dabei hinderlich, indem sich diese mit dem Kupfer gleichzeitig reduciren und seine Farbe verändern.

2. Wismuth. Bi.

Das metallische Wismuth ist durch seine stark ins Röthliche fallende silberweiße Farbe, so wie durch Sprödigkeit und Leichtflüssigkeit ausgezeichnet. Von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst, während die übrigen Säuren es nur schwer und in der Hitze angreifen.

Wismuthoxyd. Bi.

Die neutralen Wismuthsalze, z. B. das krystallisirte salpetersaure Wismuthoxyd, so wie überhaupt die Auflösungen von Wismuth oder Wismuthoxyd in Säuren, welche nicht einen zu grossen Ueberschuß der letzteren enthalten, werden vom Wasser zersetzt, indem sich ein basisches Salz niederschlägt und die freigewordene Säure sich in dem Wasser auflöst. Zuweilen löst sie etwas von dem neutralen Salze auf (salpetersaures Wismuthoxyd), zuweilen ist sie jedoch ganz frei von Metall, so daß dasselbe auf diese Art vollständig gefällt wird. (Chlorwismuth.) Der Niederschlag des basischen Salzes löst sich in concentrirter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vollständig auf, und diese klare Auflösung wird durch eine hinreichende Menge Wasser von neuem getrübt. Doch ist dies bei Anwendung von Salpetersäure nur bis zu einem gewissen Grade der Fall, da das basische salpetersaure Wismuth in vielem Wasser löslich ist. Deswegen muß man sich stets der Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung von Wismuthverbindungen bedienen, oder diese Säure wenigstens der salpetersauren Auflösung hinzufügen, wenn man durch Wasser eine Fällung hervorbringen will. Jedenfalls ist es nöthig, bei diesen Versuchen möglichst wenig Säure zu nehmen, weil sonst selbst bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit mit einer so grossen Menge Wasser verdünnt werden müßte, daß kleine Mengen des Niederschlags kaum mehr sichtbar sein würden.

Dieses Verhalten der Wismuthauflösungen zum Wasser ist das beste und in vielen Fällen allein entscheidende Mittel, die Gegenwart des Wismuths darzuthun. Allerdings verhalten sich die Salze einiger anderen Metalle ähnlich, und es sind dies insbesondere mehrere Quecksilber-

oxydul- und Oxydsalze, so wie Kupferchlorür und einige Zinnoxidul- und Antimonverbindungen. Wie sich diese von Wismuthsalzen unterscheiden lassen, wird bei ihnen gezeigt werden.

Kali und Ammoniak erzeugen in einer klaren Wismuthauflösung weisse Niederschläge von Wismuthoxydhydrat, welche unauflöslich in dem Fällungsmittel sind. Daher wird auch eine durch Zusatz von Wasser getrübe Wismuthauflösung durch einen Ueberschuss von Kali nicht klar. (Unterschied vom Zinnoxidul.)

Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelwismuth, welcher in seiner Farbe dem von Zinnoxidulsalzen am ähnlichsten ist.

Die Anwendung des Löthrohrs zur Erkennung des Wismuth ist sehr beschränkt und steht der auf nassem Wege jedenfalls an Sicherheit nach.

3. Blei. Pb.

Das Blei wird leicht von Salpetersäure aufgelöst, besonders wenn sie nicht zu concentrirt ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nur höchst wenig, von verdünnter Schwefelsäure gar nicht angegriffen, von der concentrirten hingegen beim Kochen, unter Entwicklung von schwefliger Säure, in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

a. Bleioxyd. Pb.

Das Bleioxyd, wie es gewöhnlich als Bleiglätte vorkommt, löst sich in Salpetersäure, aber auch in Essigsäure, und zwar in beiden Fällen gewöhnlich mit Zurücklassung von Kieselsäure auf. Löst man es durch Kochen in Chlorwasserstoffsäure auf, was nur schwer geschieht, so scheidet sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten und beim Verdünnen mit Wasser ein nadelförmig krystallinischer Niederschlag von Chlorblei ab.

Chlorwasserstoffsäure giebt in concentrirten Bleiauflösungen einen weissen Niederschlag von Chlorblei, welcher in vielem Wasser auflöslich ist. In hinreichend verdünnten Auflösungen entsteht keine Trübung. Der Nieder-

schlag wird durch Uebergießen mit Ammoniak weder aufgelöst, noch in der Farbe verändert. (Unterschied des Bleioxyds vom Silberoxyd und Quecksilberoxydul.)

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt selbst in stark verdünnten und auch in sauren Bleiauflösungen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, welcher in verdünnten Säuren unauflöslich ist. Doch wird er von concentrirter Chlorwasserstoffsäure in Chlorblei verwandelt. Durch Ammoniak wird er weder aufgelöst, noch in der Farbe verändert.

Chromsaures Kali erzeugt selbst in stark verdünnten und auch in sauren Auflösungen von Bleioxyd einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd, welcher in verdünnten Säuren (Salpetersäure) unauflöslich ist.

Schwefelwasserstoff schlägt aus Bleisalzen schwarzes Schwefelblei nieder. Enthält die Auflösung Chlorwasserstoffsäure, so ist der Niederschlag im Anfang zinnoberroth (eine Verbindung von Schwefelblei und Chlorblei), wird aber durch eine grössere Menge des Fällungsmittels braun und endlich schwarz.

Von der Erkennung des Blei's vor dem Löthrohr gilt das beim Wismuth Gesagte.

b. Mennige. $\text{Pb}\ddot{\text{Pb}}$ oder $\text{Pb}^2\ddot{\text{Pb}}$.

Diese Verbindung charakterisirt sich, ausser ihrer Farbe, durch ihre Reduktion in der Hitze zu Bleioxyd und durch ihr Verhalten zu Säuren. Von Salpetersäure wird sie in Bleioxyd, welches sich auflöst, und in Bleisuperoxyd, welches mit brauner Farbe zurückbleibt, zersetzt. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, liefert sie Chlorblei und freies Chlor.

c. Bleisuperoxyd. $\ddot{\text{Pb}}$.

Es zeichnet sich durch eine dunkelbraune Farbe aus, und verhält sich in der Hitze und zu Chlorwasserstoffsäure wie die Mennige.

4. Silber. Ag.

Das beste Auflösungsmittel für dieses Metall und seine Verbindungen ist Salpetersäure, welche nicht gar zu

concentrirt sein darf. Die Auflösung erfolgt schon ohne Anwendung von Wärme. Chlorwasserstoffsäure greift es nur höchst unbedeutend, verdünnte Schwefelsäure gar nicht an, während es von der concentrirten in der Hitze unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt wird.

Silberoxyd. Äg.

Ammoniak bewirkt, in geringer Menge zu der Auflösung eines Silbersalzes gesetzt, einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, welcher sich in etwas mehr Ammoniak sehr leicht wieder auflöst. War die Auflösung nur etwas verdünnt oder sauer, oder ist die Menge des Silbers überhaupt nicht bedeutend, so entsteht durch Uebersättigen mit Ammoniak kein Niederschlag.

Chlorwasserstoffsäure erzeugt selbst in außerordentlich verdünnten und in sauren Silberauflösungen einen weissen Niederschlag von Chlorsilber, welcher am Lichte grau wird, und in verdünnten Säuren, z. B. Salpetersäure, unauflöslich ist, sich aber in Ammoniak leicht auflöst. (Unterschied von Chlorblei.) Diese Säure ist wegen ihrer Empfindlichkeit für sehr kleine Mengen Silber das vorzüglichste Reagens für die Verbindungen dieses Metalls; ihre Wirkung ist nur beim Bleioxyd, Quecksilberoxydul und der antimonigen Säure eine ähnliche.

Schwefelwasserstoff bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

5. Quecksilber. Hg.

Der Aggregatzustand des Quecksilbers charakterisirt dieses Metall vor allen anderen. Es ist zugleich leicht flüchtig. Denn obgleich es erst bei 360° siedet, so verflüchtigt es sich doch schon bei viel niederen Wärmegraden, z. B. der gewöhnlichen Lufttemperatur. Salpetersäure löst es in der Kälte, so wie, wenn das Metall im Ueberschuß vorhanden ist, auch in der Hitze zu salpetersaurem Quecksilberoxydul auf; waltet im letzteren Fall aber die Säure vor, so enthält die Auflösung salpetersaures Quecksilberoxyd. Von Königswasser wird es als Chlorid aufgelöst.

Chlorwasserstoffsäure greift es bei keiner Temperatur an. Ebenso verdünnte Schwefelsäure; concentrirte verwandelt es in der Siedhitze unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Quecksilberoxydul und Oxyd. Die Salze der beiden Oxyde des Quecksilbers zeigen in ihren Reaktionen wesentliche Unterschiede.

a. Quecksilberoxydul. Hg.

Es ist im reinen Zustande schwarz. Mehrere Quecksilberoxydulsalze werden im festen Zustande durch Wasser in Quecksilberoxydsalze und metallisches Quecksilber zersetzt, von denen die ersteren für sich eine Verwandlung in basische Salze erleiden (s. Quecksilberoxyd). Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man durch Kochen mit vielem Wasser außer metallischem Quecksilber ein schwerlösliches gelbes Salz, welches ein Doppelsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Quecksilberoxyd ist.

Um ein Quecksilberoxydulsalz ohne Zersetzung in Wasser aufzulösen, setzt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu, welche Säure überhaupt das beste Auflösungsmittel für unlösliche Quecksilberoxydulsalze ist. Nur das Quecksilberchlorür (Calomel) macht unter den gewöhnlichen Quecksilberoxydulsalzen eine Ausnahme, indem es sich mit Leichtigkeit nur in Königswasser auflöst, wodurch es sich indessen in Chlorid verwandelt.

Kali bewirkt in den Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul.

Ammoniak fällt sie gleichfalls schwarz, nur besteht der Niederschlag nicht aus reinem Quecksilberoxydul, sondern er enthält außerdem noch die Bestandtheile des Ammoniaks und die Säure des Salzes.

Auch in fester Form werden die Quecksilberoxydulsalze durch Kali geschwärzt, woran man leicht die unlöslichen, z. B. das Chlorür, erkennen kann. Die Säure des Salzes bleibt alsdann, mit dem Kali verbunden, in der Auflösung, und kann nun leicht entdeckt werden.

Chlorwasserstoffsäure bringt selbst in stark verdünnten Auflösungen von Quecksilberoxydul einen weissen

Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, der in Salpetersäure unauflöslich ist, und durch Uebergießen mit Ammoniak grau oder schwarz wird. (Unterschied vom Chlorblei und Chlorsilber.)

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt selbst in ziemlich verdünnten Auflösungen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welcher in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist, und sich durch Uebergießen mit Ammoniak grau oder schwarz färbt. (Unterschied vom schwefelsauren Bleioxyd.)

Schwefelwasserstoff fällt die Quecksilberoxydulsalze sogleich schwarz als Quecksilbersulfuret.

b. Quecksilberoxyd. Hg.

Es ist im freien Zustande roth, gepulvert aber gelb. Seine Salze sind in der Regel farblos; durch Wasser werden sie häufig zersetzt, indem ein basisches Salz von gelber Farbe sich niederschlägt (z. B. schwefelsaures, salpetersaures Quecksilberoxyd). Die in Wasser unlöslichen lösen sich sowohl in Chlorwasserstoffsäure als in Salpetersäure auf.

Kali bewirkt, in geringerer Menge hinzugesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuss einen gelben Niederschlag, von denen der erstere ein basisches Salz, der letztere reines Quecksilberoxyd ist. Enthält die Quecksilberoxydauflösung ein Ammoniaksalz, so ist der Niederschlag durch Kali weiß. Enthält sie viel freie Säure, so entsteht durch Kali entweder kein Niederschlag oder nur eine geringe gelblich-weiße Trübung.

Ammoniak erzeugt einen weißen Niederschlag. Enthält die Auflösung viel freie Säure, z. B. Salpetersäure, so entsteht nur ein geringer oder gar kein Niederschlag. Derselbe ist ein Dimercuraminsalz. So z. B. ist die Verbindung, welche bei Anwendung von Quecksilberchlorid entsteht (der weiße Präcipitat), Dimercurammoniumchlorid, $N(H^2, Hg^2).Cl$, oder, wenn das Quecksilberchlorid im Ueberschuss vorhanden ist, $N(H^2, Hg^2).Cl + 2HgCl$.

Die Auflösung des Quecksilberchlorids verhält sich gegen manche Reagentien anders als die Auflösung des sal-

petersauren Quecksilberoxyds. Zweifach kohlensaure Alkalien fällen jene nicht, diese braun; Cyankalium bewirkt in jener keinen, in dieser einen weissen im Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslichen Niederschlag; kohlensaurer Baryt verändert die erstere nicht, fällt aber letztere vollkommen in Gestalt eines basischen Salzes; schwefelsaures Eisenoxydul ist ohne Wirkung auf das Chlorid, während es das Nitrat erst zu Oxydulsalz, dann zu Metall reducirt. Wird aber eine Auflösung des Nitrats mit einem Chlormetall versetzt, so verhält sie sich gegen diese Reagentien wie Quecksilberchlorid.

Schwefelwasserstoff bewirkt, in geringer Menge hinzugesetzt, einen weissen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze ist; durch einen gröfseren Zusatz des Fällungsmittels wird er gelb, braun, und bei einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff schwarz. Er besteht dann aus reinem Schwefelquecksilber (Quecksilberbisulfuret), während die gelbe und braune Farbe von Gemengen desselben mit dem weissen Körper herrührt.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Quecksilberoxydsalze ist ein sehr charakteristisches und wichtiges Kennzeichen für ihre Gegenwart.

Aufser diesen Reaktionen ist noch die Reduktion des Quecksilbers zu Metall sehr wichtig, und bei Gegenwart vieler anderen Substanzen ist sie die allein zuverlässige und sichere Probe. Jede Quecksilberverbindung ist dazu anwendbar, wiewohl man am besten den durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auflösung der zu untersuchenden Substanz gebildeten Niederschlag dazu wählt.

Man trocknet die Verbindung gelinde, mengt sie mit einem Ueberschufs von trockenem kohlensaurem Natron, bringt das Gemenge in eine kleine, unten zugeschmolzene, dünne Glasröhre, und erhitzt es schnell und stark. Dabei sublimirt sich das Quecksilber als ein grauer Ring, der, durch die Lupe besehen, aus Quecksilberkugeln besteht, welche bei sehr kleinen Mengen leicht sichtbar werden, wenn man die Stelle mit einem harten Körper etwas reibt. Diese Probe ist sehr empfindlich und stets anwendbar.

6. Kadmium. Cd.

Dieses Metall, welches ein häufiger Begleiter des Zinks in seinen Erzen und den daraus erhaltenen Produkten ist, zeichnet sich durch ziemlich leichte Schmelzbarkeit aus. Es löst sich in den meisten Säuren, am leichtesten in Salpetersäure, jedoch auch in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure auf.

Kadmiumoxyd. Cd.

Es ist braunroth, unschmelzbar und feuerbeständig. Seine Salze sind meist weiß. Die in Wasser unlöslichen lösen sich leicht in Chlorwasserstoffsäure.

Kali erzeugt in ihren Auflösungen einen weißen Niederschlag von Kadmiumoxydhydrat, welcher unauflöslich in einem Ueberschuß von Kali ist.

Ammoniak verhält sich eben so, aber der Niederschlag löst sich im Ueberschuß von Ammoniak auf. Enthält die Auflösung ein Ammoniaksalz oder ist sie sauer, so entsteht durch Ammoniak gar kein Niederschlag.

Kohlensaures Ammoniak giebt einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Kadmiumoxyd, der im Ueberschuß des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Schwefelwasserstoff erzeugt einen gelben Niederschlag von Schwefelkadmium. Die Farbe dieser Verbindung charakterisirt das Kadmium ganz besonders, und es kann in dieser Beziehung nur mit Zinn (Zinnsäure) und Arsenik, besonders mit dem letzteren, verwechselt werden, von denen es sich aber dadurch leicht unterscheidet, daß es auch aus alkalischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, weil Schwefelkadmium in Schwefelalkalien unauflöslich ist.

Die Reduktion des Kadmiams vor dem Löthrohr mittelst kohlensauren Natrons, wobei sein Oxyd als ein rothbrauner Beschlag auf der Kohle erscheint, ist ein sehr gutes Mittel, es in Verbindungen oder Gemengen zu entdecken, (wenn diese kein Blei, Wismuth oder andere, farbige Beschläge gebende Metalle enthalten).

B. Metalle, welche nur aus sauren, nicht aber aus alkalischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff vollständig fällbar sind.

1. Zinn. Sn.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es langsam zu Zinnchlorür aufgelöst. [Concentrirte Salpetersäure greift es leicht an und verwandelt es in weiße Zinnsäure, welche von der Säure nicht aufgelöst wird. (Dieses Verhalten zu Salpetersäure ist nur dem Zinn und Antimon, und in gewissem Grade dem Arsenik eigen.) Königswasser löst Zinn bei gewöhnlicher Temperatur auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Hitze zu schwefelsaurem Zinnoxid, von verdünnter zu schwefelsaurem Zinnoxidul aufgelöst.

Außer dem metallischen Zinn, wie es in gewissen Legirungen enthalten ist, kommen besonders Zinnchlorür (Zinnsalz), Zinnsäure (Zinnstein, Zinnasche), zinnsaures Natron (Präparirsalz) und Zinnsulfid (Musivgold) bei Untersuchungen vor.

a. Zinnoxidul. Sn.

Es bildet weiße Salze, welche sich, besonders in aufgelöster Form, leicht zu Oxydsalzen oxydiren. Das Zinnchlorür, das gewöhnlichste von ihnen, löst sich erst bei einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure klar in Wasser auf.

Kali bringt in Zinnoxidulauflösungen einen weißen Niederschlag von Zinnoxidulhydrat hervor, der im Ueberschuß von Kali auflöslich ist. Die concentrirte Auflösung scheidet beim Kochen braunschwarzes wasserfreies Zinnoxidul ab; bei verdünnten Auflösungen ist seine Menge unbedeutend, wird aber durch Eindampfen vermehrt. Enthält die Auflösung einen ziemlichen Ueberschuß von Kali, und man dampft sie fast zur Trockne ein, so verwandelt sie sich unter Abscheidung von metallischem Zinn in zinnsaures Kali.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser fällt die sauren Zinnoxidulauflösungen mit dunkelbrauner Farbe; der Niederschlag ist Zinnsulfuret. Diese Verbindung ist an und für sich in frisch bereitetem, farblos-

sem Ammoniumsulfhydrat unauflöslich, weil sie sich mehr wie eine Basis verhält. Setzt man aber dem Ammoniumsulfhydrat etwas Schwefel hinzu, oder ist dies Reagens durch Aufbewahren gelb geworden*), so löst sich das Zinnsulfuret darin mit gelber Farbe vollständig auf, aber dies geschieht nur, indem es sich durch den freien Schwefel in Zinnsulfid verwandelt, welches als Säure sich mit Schwefelammonium verbinden kann. Das Zinn gehört also in Hinsicht auf das Oxydul eigentlich noch zu der früheren Abtheilung A.

Setzt man zu dieser Auflösung (von Ammoniumsulfostannat, Ammoniumzinnsulfid) eine Säure im Ueberschuß, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und es fällt Zinnsulfid mit bräunlichgelber Farbe nieder.

b. Zinnsäure (Zinnoxid). Sn.

Sie ist im reinen Zustande weiß. War sie durch Oxydation des Zinns mittelst Salpetersäure erhalten, oder war sie überhaupt geglüht worden, so ist sie in Säuren unauflöslich, und kann nur durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien wieder auflöslich gemacht werden. Nur wenn die erstere mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, und die Säure dann abgegossen wird, so löst sie sich (in Verbindung mit Säure, die sie dabei aufgenommen hat) in Wasser auf.

Eine saure Auflösung von Zinnchlorid giebt mit Kali einen weißen Niederschlag von Zinnsäurehydrat, der in einem Ueberschuß von Kali auflöslich ist. Die durch Salpetersäure erhaltene Säure löst sich in Kali gleichfalls auf.

Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Zinnsäureauflösungen einen bräunlichgelben (doch oft in der Färbennüance abweichenden) Niederschlag von Zinnsulfid, der in Ammoniumsulfhydrat, aber auch in Kali auflöslich ist. Die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas geschieht im An-

*) Das Gelbwerden des Ammoniumsulfhydrats beruht darauf, daß ein Theil davon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, welcher sich theils mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, theils mit $\frac{1}{4}$ des Wasserstoffs vom Ammonium verbindet, während der Schwefel sich in dem Schwefelammonium auflöst, eine höhere Schwefelungsstufe bildend, die sich durch eine gelbe Farbe auszeichnet. Dieser überschüssige Schwefel tritt hier an das Zinnsulfuret.

fange etwas langsam. Der Niederschlag wird durch Salpetersäure in Zinnsäure verwandelt. Das krystallisirte Zinnsulfid (Musivgold) hingegen wird von Salpetersäure auch in der Wärme nicht angegriffen.

Durch das Löthrohr kann man mittelst der Reduktionsprobe das Zinn in vielen Fällen sehr gut auffinden.

2. Antimon. Sb.

Das Antimon ist durch seine äußeren Eigenschaften, seine Sprödigkeit und blättrige Struktur schon ziemlich ausgezeichnet. Noch besser charakterisirt es sich indessen durch sein chemisches Verhalten.

Es schmilzt sehr leicht, und wenn man den Versuch auf der Kohle vor dem Löthrohr macht, so entwickelt es starke weisse Dämpfe, und man bemerkt leicht die Bildung von Krystallen von antimoniger Säure, mit denen sich das schmelzende Metall beim Erkalten umgiebt.

Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt; es verwandelt sich in ein weisses Pulver, antimonige Säure, gewöhnlich gemengt mit einer Verbindung derselben mit Antimonsäure. Dabei löst sich aber nur ein höchst geringer Theil in der Säure auf. Dieses Verhalten theilt das Antimon ganz besonders mit dem Zinn.

In Königswasser löst es sich leicht auf; die Auflösung enthält Antimonchlorid.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen.

a. Antimonige Säure (Antimonoxyd). Sb.

Diese Oxydationsstufe unterscheidet sich von den beiden folgenden dadurch, daß sie beim Ausschluß der Luft leicht schmelzbar und flüchtig ist. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verwandelt sie sich indessen zum Theil in antimonisches Antimonoxyd. In Salpetersäure ist sie, wie zuvor angeführt, nur sehr wenig löslich; leicht dagegen in Chlorwasserstoffsäure.

Das der antimonigen Säure proportionale Schwefelantimon (Antimonsulfuret, antimoniges Sulfid, Sb), wel-

ches theils für sich als Grauspießglanzerz, theils in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen vorkommt, ist wohl die gewöhnlichste hieher gehörige Verbindung. Es wird von Salpetersäure unter Abscheidung von antimoniger Säure und Schwefel zersetzt; von Chlorwasserstoffsäure, und noch leichter von Königswasser, wird es zu Antimonchlorid aufgelöst, wobei sich im ersten Fall Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Die Auflösung des Antimons, der antimonigen Säure oder des Schwefelantimons in Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser wird durch einen hinreichenden Zusatz von Wasser mit weißer Farbe gefällt, indem sich basisches Antimonchlorid (Antimonchlorid + antimoniger Säure, Algarothpulver) abscheidet. Hatte man aber die Auflösung zuvor mit Weinsteinsäure vermischt, so erfolgt durch Wasser keine Fällung.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in einer solchen Antimonauflösung einen orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon (Sb), welcher sich in Ammoniumsulfhydrat, besonders wenn dasselbe gelb ist, leicht auflöst. Dieser Niederschlag ist durch seine Farbe das beste Erkennungsmittel des Antimons.

Unter den in Wasser auflöslichen krystallisirenden Antimonsalzen ist das weinsteinsaure Antimonoxydkali (Brechweinstein) fast das einzige, welches für gewöhnlich bei Untersuchungen vorkommt. Die Gegenwart der Weinsteinsäure, welche, wie schon bemerkt, die Fällung der sauren Antimonchloridauflösung durch Wasser verhindert, ist Ursache, daß dieses Salz einige besondere Reaktionen zeigt.

Chlorwasserstoffsäure bewirkt in seiner Auflösung einen weißen Niederschlag, der sich in etwas mehr Säure leicht wieder auflöst. (Dieses letztere Verhalten unterscheidet ihn vom Chlorblei, Chlorsilber und Quecksilberchlorür.)

Salpetersäure verhält sich ebenso, aber der Niederschlag ist in der Säure unauflöslich. (Keine der bisher abgehandelten Substanzen wurde durch Salpetersäure gefällt.)

Verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie Salpetersäure.

Schwefelwasserstoff verhält sich zu diesem, wie zu

allen anderen Antimonoxydsalzen. War die Auflösung nicht mit einer Säure versetzt, so entsteht durch Schwefelwasserstoff anfangs nur eine rothe Färbung, durch Stehen, Erhitzen oder Säurezusatz jedoch der orangefarbige Niederschlag.

b. Antimonsäure. Sb.

Sie ist ein gelbes Pulver, welches beim Glühen sich unter Sauerstoffgasentwicklung in weisses antimon-saures Antimonoxyd verwandelt. Ihr Hydrat ist weifs.

Chlorwasserstoffsäure löst sie und ihr Hydrat, jedoch etwas schwierig, auf. Die Auflösung wird durch Wasser, besonders beim Erwärmen, getrübt. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Kali löst nur eine geringe Menge auf.

Eine Auflösung von antimonsaurem Kali (durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter erhalten) giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag von Antimonsäurehydrat, welcher sich in einem Ueberschufs der Säure auflöst. Aehnlich verhält sich Salpetersäure, doch ist der Niederschlag erst beim Erhitzen in einem Ueberschufs derselben auflöslich. Selbst ein Strom von Kohlensäure bringt eine Fällung von saurem antimonsaurem Kali hervor; enthält die Auflösung des antimonsauren Kali's freies Kali, so erfolgt diese Fällung erst nach einiger Zeit. Mit den Auflösungen der Salze einer grossen Zahl von Basen, selbst von Natron und Ammoniak, giebt antimonsaures Kali Niederschläge, welche in Wasser schwer- oder unlöslich sind. Durch Chlorwasserstoffsäure werden dieselben im Allgemeinen aufgelöst, durch Salpetersäure unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt, nach vorgängigem Glühen jedoch von diesen Säuren nicht angegriffen.

Schwefelwasserstoff giebt in der Auflösung von Antimonsäure oder von einem antimonsauren Alkali- oder Erdsalz (gleichwie der Metallsalze der I. Abtheilung) einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfid (Sb, Goldschwefel), der in Ammoniumsulfhydrat leicht auflöslich ist. Eine Auflösung von antimonsaurem Kali, zu welcher freies Kali hinzugesetzt wurde, wird von Schwefelwasserstoff nicht

gefällt; erst auf Zusatz einer Säure entsteht ein orangerother Niederschlag.

Anm. Das Antimonsulfid scheint gleich der unterschwefligen Säure etc. im freien Zustande nicht bestehen zu können, denn der Niederschlag verhält sich wie ein Gemenge von 1 At. antimonigem Sulfid (Sb) und 2 At. Schwefel.

c. Antimonsaure antimonige Säure (antimonsaures Antimonoxyd; antimonige Säure der früheren Chemiker).

Sb Sb .

Weisse, unschmelzbare und feuerbeständige Verbindung, welche durch Glühen der Antimonsäure entsteht. Chlorwasserstoffsäure löst sie sehr schwierig auf; die Auflösung trübt sich durch Wasser, und giebt mit Schwefelwasserstoff einen orangerother Niederschlag. Salpetersäure löst sie nicht auf.

Nächst dem Schwefelwasserstoff, welches unstreitig das entscheidendste Reagens für Antimon ist, lassen sich auch alle Antimonverbindungen recht gut vor dem Löthrohr erkennen, indem sie, mit kohlensaurem Natron gemengt und reducirt, auf der Kohle einen starken weissen Beschlag absetzen.

3. Arsenik. As .

Das reine metallische Arsenik, welches wohl nur selten Gegenstand der Untersuchung ist, zeichnet sich durch seine graue Farbe und seinen Glanz aus, von denen jene indeß beim Aufbewahren an der Luft in schwarz übergeht, und der letztere verschwindet, indem sich das Metall äußerlich in ein Suboxyd verwandelt. Es ist spröde, so daß es sich leicht pulvern läßt.

Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und zwar unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, der gewöhnlich mit dem des Knoblauchs verglichen wird. Die Entstehung dieses Geruchs ist das sicherste und zugleich ein sehr empfindliches Kennzeichen für die Gegenwart des Arseniks, doch ist wohl zu bemerken, daß er nur dem Metall, nicht seinen Oxydationsstufen oder Schwefelverbindungen angehört, die ihn nur dann

entwickeln, wenn man durch passende Mittel das Arsenik daraus reducirt.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst. Salpetersäure löst es auf, und verwandelt es in arsenige Säure, von welcher der größte Theil sich in Form von Krystallen oder eines weißen krystallinischen Pulvers aus der Säure abscheidet. Das Arsenik hat in dieser Beziehung Aehnlichkeit mit dem Zinn und dem Antimon, deren in Salpetersäure unlösliche Oxyde jedoch viel weniger oder gar nicht krystallinisch sind, und durch eine weitere Prüfung sich auch sehr leicht von der arsenigen Säure unterscheiden lassen. Von concentrirter Salpetersäure wird das Arsenik in der Wärme in Arseniksäure verwandelt.

Von Königswasser wird das Arsenik leicht aufgelöst; die Auflösung enthält es als Arseniksäure.

a. Arsenige Säure. Äs.

Sie ist leicht flüchtig in Gestalt eines weißen Dampfes, der sich zu einem in der Regel aus deutlichen Krystallen bestehenden Sublimat verdichtet. In Wasser ist sie schwer auflöslich, leichter in Chlorwasserstoffsäure, schwer in anderen Säuren; nur in Königswasser geschieht dies sehr leicht, allein sie verwandelt sich dabei in Arseniksäure. Am leichtesten wird sie vom Kali aufgelöst, wobei sich arsenigsaures Kali bildet. Mit den Erden und Metalloxyden bildet sie dagegen meist schwer- oder unlösliche Verbindungen, welche sich nur in Säuren auflösen.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der möglichst neutralen Auflösung der arsenigen Säure in einem Alkali einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, welcher sowohl in Salpetersäure, als auch in Ammoniak auflöslich ist, weshalb er in sauren oder alkalischen Auflösungen nicht entsteht. Die arsenige Säure kann nach diesem Verhalten zu Silbersalzen nur mit der Phosphorsäure verwechselt werden, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, daß sie, als metallische Säure, durch Schwefelwasserstoff fällbar ist.

Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in sauren Auflösungen von arseniger Säure sogleich einen hellgelben Niederschlag von arsenigem Sulfid

'''(As), welcher nicht allein in Ammoniumsulfhydrat, sondern auch in Kali und Ammoniak auflöslich ist. Aus diesen Auflösungen wird er durch Uebersättigen mittelst einer Säure wieder gefällt. Er schmilzt beim Erhitzen, und ist vollkommen flüchtig, wodurch er sich von den Schwefelverbindungen aller anderen Metalle leicht unterscheidet, mit denen er seiner Farbe wegen etwa verwechselt werden könnte (z. B. Kadmium und Zinn).

Hat man es mit arsenigsauren Metallsalzen zu thun, so löst man dieselben in Chlorwasserstoffsäure auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, worauf man Ammoniumsulfhydrat hinzufügt, und das Ganze einige Zeit in der Wärme digerirt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit muß dabei so viel Ammoniumsulfhydrat enthalten, daß sie deutlich gelb ist. Bei diesem Verfahren wird das Arsenik nebst den übrigen Metallen in Schwefelmetalle verwandelt, und während das Schwefelarsenik sich in dem Ueberschuß des Ammoniumsulfhydrats auflöst, bleiben die übrigen (basischen) Schwefelmetalle ungelöst zurück. Man filtrirt nun, und übersättigt die klare Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Schwefelarsenik als gelber Niederschlag sich abscheidet. Wäre dieser Niederschlag indessen weiß, so würde er nur aus Schwefel bestehen, und die Substanz kein Arsenik enthalten.

b. Arseniksäure. Äs.

Nur in ihren Salzen wird sie Gegenstand der Untersuchung. Die arseniksauren Erd- und Metallsalze sind größtentheils nicht in Wasser, sondern nur in Säuren auflöslich. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in den neutralen Auflösungen der arseniksauren Alkalien einen braunrothen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd, welcher sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht auflöslich ist. Auch in der salpetersauren Auflösung einiger arseniksaurer Salze entsteht durch das Silbersalz derselbe Niederschlag, besonders wenn man sodann die freie Säure mit Ammoniak genau neutralisirt. Dieser Niederschlag ist zwar für die Arseniksäure sehr charakteristisch, doch ist die Anwen-

dung des Silbersalzes als Reagens nur in seltenen Fällen möglich. (Abwesenheit vieler anderen Säuren ist dazu erforderlich.)

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den sauren Auflösungen arseniksaurer Salze gewöhnlich erst nach längerem Hindurchleiten und Erwärmen der Flüssigkeit einen gelben

Niederschlag von Arseniksulfid (As_2S_3), der dem arsenigen Sulfid höchst ähnlich sieht. Er unterscheidet sich von ihm jedoch schon durch sein langsames Entstehen, welches in dem Grade der Fall ist, daß man die mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte, erhitzte und von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit noch mehrmals auf gleiche Art behandeln muß, um das Arsenik vollständig abzuscheiden. Deshalb ist auch Schwefelwasserstoffwasser in diesem Fall nicht gut anzuwenden. — Gleich dem arsenigen Sulfid ist dieser Niederschlag in Ammoniumsulfhydrat, Kali und Ammoniak leicht löslich und kann aus diesen Auflösungen durch Uebersättigen mittelst einer Säure wieder gefällt werden.

In arseniksauren Metallsalzen findet man die Arseniksäure eben so wie die arsenige Säure in ihren entsprechenden Verbindungen.

Anm. 1. Die Fällung der Arseniksäure durch Schwefelwasserstoff erfolgt viel schneller und vollständiger, wenn man sie zuvor mit schwefliger Säure versetzt, und den Ueberschuß derselben durch Erwärmen entfernt. Sie wird dadurch in arsenige Säure verwandelt. Ein arseniksaures Salz muß in diesem Fall zugleich mit Chlorwasserstoffsäure versetzt werden, um die Säure frei zu machen.

Anm. 2. Der Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in Arseniksäure hervorbringt, ist ein Gemenge von arsenigem Sulfid (As_2S_3) und 2 At. Schwefel. Gleich dem Antimonsulfid scheint das Arseniksulfid im freien Zustande nicht bestehen zu können. In der That reducirt Schwefelwasserstoff zuerst die Arseniksäure unter Abscheidung von Schwefel zu arseniger Säure, welche sich durch salpetersaures Silberoxyd nachweisen läßt, und verwandelt dieselbe dann erst in arseniges Sulfid.

c. Schwefelarsenik.

Von den verschiedenen Schwefelverbindungen des Arseniks sind das rothe, Realgar (unterarseniges Sulfid, As_2S_4), und das gelbe, Operment (arseniges Sulfid, As_2S_3), die gewöhnlichsten. Außerdem bilden Schwefel und Arsenik in Ver-

bindung mit einigen Metallen mehrere wichtige Mineralien, welche indessen als Verbindungen von Schwefelmetallen mit Arsenikmetallen zu betrachten sind.

Sie sind fast sämmtlich in Königswasser auflöslich, wobei sich das Arsenik und die Metalle zu arseniksauren Salzen oxydiren, während der Schwefel theils als Schwefelsäure in der Auflösung sich befindet, theils rein abgeschieden wird. In dieser Auflösung kann man sodann das Arsenik auf die angeführte Art entdecken.

d. Arsenikmetalle.

Von den Verbindungen des Arseniks mit anderen Metallen sind manche ziemlich häufig.

Einige Arsenikmetalle werden von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst (z. B. die Verbindungen mit Zinn und Zink), wobei sich Arsenikwasserstoffgas entwickelt. Von Salpetersäure werden sie so zerlegt, daß sich das Metall als Oxyd auflöst, das Arsenik aber als arsenige Säure grossentheils abgeschieden wird. Das beste Auflösungsmittel für Arsenikmetalle ist Königswasser; die Auflösung enthält alsdann ein arseniksaures Metallsalz, dessen Untersuchung auf die angeführte Art geschieht.

Auf trockenem Wege läßt sich gleichfalls das Arsenik sehr gut entdecken, ja es ist häufig selbst nothwendig, zu Methoden dieser Art seine Zuflucht zu nehmen, wenn das Arsenik mit Metallen, wie Antimon und Zinn, zusammen vorkommt, mit denen es in seinen Reaktionen viel Aehnliches hat. Indessen ist das Verfahren hier wesentlich verschieden, je nachdem man es mit Arsenik im oxydirten oder geschwefelten Zustande oder mit Arsenikmetallen zu thun hat.

Die arsenige Säure selbst, so wie die arseniksauren und arseniksauren Salze, erkennt man leicht vor dem Löthrohr, indem man sie, mit Soda gemengt, einige Augenblicke auf Kohle der inneren Flamme aussetzt. Es entwickelt sich dann der charakteristische Geruch des metallischen Arseniks. Die arsenige Säure kann man auch mit Kohlenpulver mengen, und das Gemenge in einer unten verschlossenen Glasröhre stark erhitzen, wobei sich als Sublimat ein

schwarzer glänzender Spiegel von Arsenik zeigt, der beim Erhitzen sich unter Verbreitung jenes charakteristischen Geruchs verflüchtigt. Anstatt des Kohlenpulvers ist es bei diesem Versuche viel zweckmäßiger, einen Kohlensplitter vor die arsenige Säure zu legen; und diesen zuerst glühend zu machen. Arseniksaure Salze können jedoch dieser Probe durch Erhitzen mit Kohle in einer Glasröhre nicht immer unterworfen werden, weil sich das Arsenik nicht sublimirt, sondern ein Arsenikmetall gebildet wird. (So z. B. arseniksaures Nickeloxyd.) Selbst mittelst Soda vor dem Löthrohre verflüchtigt sich aus solchen Verbindungen oft kein Arsenik. Man muß sie alsdann mit Salpeter schmelzen, wie es weiter unten bei den Arsenikmetallen gezeigt werden wird.

Um in den Verbindungen des Arsens mit Schwefel sich von der Gegenwart des ersteren zu überzeugen, genügt es keinesweges, sie auf der Kohle vor dem Löthrohre zu erhitzen, weil diese Verbindungen so flüchtig sind, daß sie nur selten den Arsenikgeruch dabei entwickeln. Noch weniger darf man sie bei diesem Versuche mit kohlensaurem Natron mengen, weil sich alsdann Schwefelnatrium bildet, welches mit dem Schwefelarsenik eine feste Verbindung eingeht. Dagegen gelingt die Abscheidung des Arsens aus solchen Verbindungen, wenn man sie mit einem Gemenge von trockenem kohlensaurem Natron und Cyankalium in einer unten verschlossenen und zu einer kleinen Kugel ausgeblasenen Glasröhre erhitzt.

Da jedoch hierbei niemals der ganze Gehalt an Arsenik reducirt wird, so ist es bei kleinen Mengen Schwefelmetall besser, dasselbe mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und etwas chlorsaurem Kali längere Zeit zu erwärmen, das freie Chlor zu verflüchtigen, und die verdünnte und filtrirte Auflösung der Marsh'schen Probe zu unterwerfen.

Um in Arsenikmetallen und in Arsenikschwefelverbindungen die Gegenwart des Arsens nachzuweisen, braucht man sie oft nur vor dem Löthrohr mit der inneren Flamme zu behandeln, wobei sich Arsenik verflüchtigt. Zuweilen bedarf es eines Zusatzes von metallischem Blei, um den Geruch zu erhalten. In einer unten zugeschmolzenen Glasröhre

geben manche dieser Verbindungen ein Sublimat von metallischem Arsenik, wie z. B. das Arseniknickel (Weißnickelkies), andere nicht, z. B. das Kupfernicket (Rothnickelkies). In einer offenen Röhre geben sie, wenn der Arsenikgehalt nicht sehr gering ist, ein Sublimat von arseniger Säure.

Kann man hierdurch keine Anzeichen von der Gegenwart des Arseniks erhalten, so muß man die Probe in einem Porzellantiegel mit einem Gemenge von Salpeter und kohlen-saurem Natron, wovon man einen Theil als Decke anwendet, schmelzen, die Masse mit Wasser auslaugen, und die entstandene Auflösung von arseniksaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Schwefelwasserstoff oder im Marshschen Apparat prüfen.

Ebenso zweckmäfsig möchte es aber auch sein, die Substanz mit dem sechsfachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Theilen trocknen kohlensauren Natrons und Schwefels in einem Porzellantiegel zu schmelzen, wobei sich das Schwefelarsenik mit dem Schwefelnatrium verbindet, ein Schwefelsalz bildend, welches durch Wasser aufgelöst wird. Den wässerigen Auszug übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, wobei das Schwefelarsenik niederfällt, welches man sodann noch weiteren Prüfungen unterwerfen kann.

Marsh's Arsenikprobe.

Diese in neuerer Zeit häufig angewendete Probe erfordert, daß das Metall für sich oder im oxydirten Zustande vorhanden sei. Bringt man nämlich Arsenik mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung, so entwickelt sich Arsenikwasserstoffgas, was man theils daran erkennt, daß an einer zum Glühen erhitzten Stelle der Röhre, durch welche das Gas ausströmt, sich ein Arsenikspiegel anlegt, theils daran, daß die Flamme des an der Mündung der Röhre entzündeten Gases auf einer Porzellanfläche einen schwarzen Fleck ansetzt. Wie man eine mögliche Verwechselung mit Antimon vermeidet, wird später angeführt werden.

IV. Metalloide und deren Verbindungen.

A. Sauerstoffsäuren.

1. Salpetersäure. N.

Sollte bei einer Untersuchung die Säure im freien Zustande vorkommen, so ist es am besten, sie mit kohlen-sau-rem Natron zu sättigen, und das Ganze fast bis zur Trockne abzdampfen, worauf man den Rückstand auf die gleich zu beschreibende Art prüfen kann.

Die salpetersauren Salze sind fast alle in Wasser löslich, und nur einige basische Metallsalze bedürfen zur Auflösung einer freien Säure; so z. B. die Wismuth- und Quecksibersalze.

Um die Salpetersäure zu entdecken, setzt man zu der trocknen Verbindung etwas Kupferfeile und concentrirte Schwefelsäure, und erwärmt sehr gelinde, worauf sich rothe Dämpfe zeigen, weil die durch die Schwefelsäure frei gemachte Salpetersäure an das Kupfer einen Theil ihres Sauerstoffs abgibt. Diese Probe ist charakteristisch und für jede Verbindung anwendbar.

Sehr geringe Mengen salpetersaurer Salze erkennt man folgendermassen: Man füllt in ein Probirglas concentrirte reine (salpetersäurefreie) Schwefelsäure etwa bis zur Höhe eines Zolls, setzt einige Tropfen der concentrirten Auflösung des zu prüfenden Salzes hinzu, mischt sie durch Umschütteln mit der Säure, und schichtet nach dem Erkalten eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul darüber. Es entsteht dann sogleich oder bei mässigem Bewegen des Gefäßes eine dunkle Färbung an der Grenze beider Flüssigkeiten. (Diese sehr empfindliche Probe ist nur für lösliche salpetersaure Salze, deren Basis von Schwefelsäure nicht gefällt wird, anwendbar.)

2. Schwefelsäure. S.

Die schwefelsauren Salze sind größtentheils in Wasser löslich. Nur das Baryt-, Strontian-, Kalk-, Bleioxyd- und Quecksilberoxydul-Salz sind in Wasser und in Säuren schwer

oder unlöslich, und einige basische Erd- und Metallsalze, z. B. das Thonerde-, Kupfer-, Wismuth-, Quecksilberoxydsalz u. s. w. lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure auf.

Chlorbaryum erzeugt in den Auflösungen schwefelsaurer Salze einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. (S. Baryt.) Diese Eigenschaft unterscheidet die Schwefelsäure von allen anderen Säuren, z. B. der Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure u. s. w.

Ist das schwefelsaure Salz in Wasser und in Säuren unauflöslich, so kocht man es längere Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, wobei sich schwefelsaures Natron und ein kohlensaures Salz (von Baryt, Bleioxyd u. s. w.) bilden, worauf man filtrirt, das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und Chlorbaryum hinzufügt.

Anhang. Schweflige Säure. $\ddot{S}$. Ist im freien Zustande an ihrem Geruch leicht kenntlich. Ihre Salze entwickeln auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Geruch der freien Säure. Nur ihre Verbindungen mit den Alkalien sind in Wasser auflöslich.

Unterschweflige Säure. $\ddot{S}$. Ihre Verbindungen mit den meisten Basen sind in Wasser auflöslich. Die Auflösung giebt auf Zusatz einer Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure) in wenigen Augenblicken einen Niederschlag von Schwefel, während gleichzeitig schweflige Säure frei wird. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen weissen Niederschlag, welcher schnell gelb, braun und endlich schwarz wird, und dann aus Schwefelsilber besteht, während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält.

3. Phosphorsäure. $\ddot{P}$.)

Im Allgemeinen sind nur die Salze der Phosphorsäure, welche ein Alkali zur Basis haben, in Wasser auflöslich; ihre meisten Erd- und Metallsalze hingegen können nur durch eine freie Säure, Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure aufgelöst werden.

Die Entdeckung der Phosphorsäure ist hiernach eine etwas verschiedene.

In den in Wasser auflöslichen phosphorsauren Verbindungen

*) Es ist hier nur von der gewöhnlichen oder $\circ$ Phosphorsäure die Rede.

dungen bewirkt Chlorbaryum einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, welcher in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich ist, und aus dieser Auflösung durch Uebersättigen mit Ammoniak wieder gefällt wird.

Schwefelsaurer Kalk bildet einen flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, welcher in Essigsäure leicht auflöslich ist (Unterscheidung von der Oxalsäure).

Eine klare Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und etwas Ammoniak bewirkt sogleich oder nach einiger Zeit einen körnig krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (S. 22).

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd, welcher in Salpetersäure sowohl, als auch in Ammoniak leicht löslich ist. Diese Reaktion ist für die Phosphorsäure höchst charakteristisch, und bleibt jedenfalls für alle ihre Verbindungen die zuverlässigste, da nur die arsenige Säure sich gegen Silbersalze ebenso verhält, aber durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff leicht von der Phosphorsäure zu unterscheiden ist.

Nur selten möchte man es mit solchen phosphorsauren alkalischen Salzen zu thun haben, welche geglüht waren und welche dadurch ein anderes Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd zeigen, im Fall sie nämlich weniger als 3 Atome Kali oder Natron enthalten. Sie fällen dann das Silbersalz mit weisser Farbe. (Pyro- und metaphosphorsaure Salze.)

Häufiger als die phosphorsauren Alkalien werden phosphorsaure Erden Gegenstand der Untersuchung, und unter ihnen besonders phosphorsaurer Kalk, Magnesia und Thonerde. Die Auffindung der Phosphorsäure in diesen Verbindungen ist nicht immer ganz leicht.

Sind die Erden an Phosphorsäure gebunden, so werden sie durch Uebersättigen ihrer sauren Auflösungen mit Ammoniak unverändert gefällt. Diese Eigenschaft, welche den Baryt-, Strontian- und Kalksalzen sonst nicht, den Magnesiasalzen nur zum Theil zukommt, ist für die Gegenwart der Phosphorsäure sehr bezeichnend, und nur die Arsenik-, Bor-, Oxal- und Fluorwasserstoffsäure verhalten sich ähnlich. Findet man also, daß ein Baryt-, Strontian- oder

Kalksalz, so wie ein Magnesiasalz bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, durch Ammoniak fällbar ist, so darf man auf die Gegenwart der Phosphorsäure (Arseniksäure, Borsäure, Oxalsäure oder Fluorwasserstoffsäure) schließen.

Da es nun für die letztgenannten an entscheidenden Reagentien nicht fehlt (Arseniksäure durch Schwefelwasserstoff, Borsäure durch die Alkoholflamme, Oxalsäure durch ihr Verhalten in der Hitze, Fluorwasserstoffsäure durch ihre glasätzenden Dämpfe erkennbar), so pflegt man bei der Schwierigkeit der direkten Nachweisung der Phosphorsäure oft ihre Gegenwart in solchen Fällen durch die Abwesenheit der genannten anderen Säuren darzuthun. Freilich ist es immer besser, sie direkt nachzuweisen, und dies geschieht am besten durch salpetersaures Silberoxyd. Man löst die Substanz in möglichst wenig Salpetersäure, verdünnt die Auflösung etwas, setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, und neutralisirt die Säure hierauf ganz genau durch Ammoniak, wobei sich dann der gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd zeigt.

Auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit Metalloxyden kommen zuweilen vor, und mehrere finden sich als Mineralien. Besonders in früherer Zeit hat man die Analyse dieser Salze so ausgeführt, daß man sie, in Säure gelöst, mit einem Ueberschuß von Kali längere Zeit kochte. Indessen tritt hierbei immer nur ein Theil der Phosphorsäure an das Kali, und das niedergefallene Metalloxyd enthält noch eine ansehnliche Menge jener Säure.

Man entdeckt die Gegenwart der Phosphorsäure in ihren metallischen Salzen hauptsächlich auf zweierlei Art:

1. Man glüht die Verbindung mit etwa der dreifachen Menge trocknen kohlensauren Natrons in einem Platintiegel, wobei sich phosphorsaures Natron bildet, welches dann nebst dem überschüssigen kohlensauren Natron durch Auskochen mit Wasser aufgelöst wird, während die Metalloxyde auf dem Filtrum zurückbleiben. Die Flüssigkeit wird sodann folgendermaßen auf Phosphorsäure geprüft:

a. Entweder wird sie mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und mit Ammoniak genau neutralisirt. Diese Methode ist sehr gut

anwendbar bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit Zinkoxyd, Eisenoxyd oder -oxydul Manganoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd und Kadmiumoxyd. Die phosphorsauren Salze von Bleioxyd und Silberoxyd löst man jedoch besser in Salpetersäure auf und fällt das Blei durch Schwefelsäure, das Silber durch Chlorwasserstoffsäure, oder beide durch Schwefelwasserstoffgas.

b. Oder sie wird zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, sodann mit Ammoniak übersättigt, und vermittelst einer Magnesiaauflösung (S. 71) geprüft.

Ist die Phosphorsäure an Thonerde oder Eisenoxyd gebunden, so löst man die Verbindung ohne Weiteres in Chlorwasserstoffsäure auf und setzt soviel Weinsäure hinzu, daß Ammoniak, im Ueberschuß hinzugefügt, keine Fällung bewirkt. In dieser klaren ammoniakalischen Flüssigkeit bewirkt dann die erwähnte Magnesiaauflösung einen Niederschlag.

2. Man löst die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auf, übersättigt mit Ammoniak und fügt soviel Ammoniumsulfhydrat hinzu, daß nach dem Erhitzen die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit gelb erscheint. Man filtrirt und prüft sie mittelst der angegebenen Magnesiaauflösung.

4. Borsäure. B.

Sie kommt am häufigsten als Borax (zweifach borsaures Natron, NaB^2) vor. In Betreff der Auflöslichkeit ihrer Salze kann man nur schwer eine allgemeine Regel feststellen. Mehr oder weniger leicht in Wasser löslich sind ihre Verbindungen mit Kali, Natron, Ammoniak, und zum Theil auch mit Magnesia und Thonerde. Alle übrigen sind im Wasser zwar nicht unlöslich aber doch schwerlöslich. Durch Kochen mit Wasser werden die borsauren Metallsalze häufig vollkommen zerlegt, indem sich die Borsäure auflöst und das Metalloxyd rein zurückbleibt.

Nur mit Rücksicht auf die ihr ähnlichen Säuren ist ihr Verhalten zu Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd in Betracht zu ziehen.

Chlorbaryum bewirkt in den Auflösungen borsaurer

Salze*), wenn sie concentrirt sind, einen weissen Niederschlag von borsurem Baryt, in den verdünnten hingegen keine Fällung. Der borsure Baryt ist gleichwie der phosphorsaure in Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren auflöslich, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, daß er durch Uebersättigen der etwas verdünnten und nicht zu schwach sauren Auflösung mittelst Ammoniak nicht wieder gefällt wird.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den neutralen concentrirten Auflösungen einen weissen Niederschlag von borsurem Silberoxyd, in stark verdünnten einen braunen von reinem Silberoxyd. Beide sind sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak löslich.

Die Borsäure erkennt man in allen ihren Verbindungen sehr leicht dadurch, daß man dieselben im festen Zustande mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergießt, und dann Alkohol hinzumischt. Angezündet, brennt derselbe mit eigenthümlicher grüner Flamme. Dieses sehr empfindliche Kennzeichen, welches allein für die Borsäure gilt, macht ihre Entdeckung sehr leicht. Der Zusatz von Schwefelsäure ist nothwendig, um die Säure frei zu machen; hat man es daher mit letzterer im freien Zustande zu thun, so bedarf man der Schwefelsäure nicht.

5. Kieselsäure. Si.

Die Kieselsäure ist eine der am häufigsten vorkommenden Substanzen, sowohl für sich als in Verbindung mit Basen (Silikate). Zu den letzteren gehören nicht allein viele Mineralien, sondern auch Kunstprodukte, z. B. die Glasarten und Schlacken.

Die Kieselsäure ist in Wasser und in Säuren unauflöslich, und diese Eigenschaft, welche ihr besonders nach dem Glühen in aller Strenge zukommt, macht ihre Auffindung leicht. Was aus einer zu untersuchenden Substanz weder durch Wasser noch durch Säuren aufgelöst wird, ist daher fast immer Kieselsäure oder ein Silikat. (Nur Fluorwasserstoffsäure löst Kieselsäure auf.)

*) Die angegebenen Reaktionen gelten insbesondere für den Borax.

Dagegen löst sie sich in Alkalien auf; doch geschieht die Auflösung in Kali auf nassem Wege nur bei der künstlich bereiteten Säure leicht, und am leichtesten, wenn sie noch nicht geglüht war. Auch eine concentrirte kochende Auflösung von kohlensaurem Natron löst die künstlich bereitete, geglühte Säure auf, und giebt damit eine Auflösung welche bei hinlänglicher Concentration während des Erkal- tens zu einer Gallerte gesteht. Dieser Charakter ist der Kieselsäure ganz eigenthümlich.

Auf trockenem Wege löst sich die Kieselsäure immer leicht in Alkalien auf. Schmilzt man trocknes kohlensaures Natron mit Kieselsäure zusammen, so entweicht die Kohlen- säure unter Brausen, und es bildet sich kieselsaures Natron. Dies löst sich, wenn ein Ueberschuß von kohlensaurem Na- tron vorhanden ist, in Wasser auf; setzt man zu dieser Auf- lösung Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuß, so gelatinirt das Ganze sogleich, oder beim Abdampfen, oder es scheiden sich nur Flocken aus, je nach der größeren oder geringeren Menge von Kieselsäure. Ist diese sehr gering, so dampft man die saure Flüssigkeit zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und setzt dann Wasser hinzu. Was hierbei ungelöst bleibt, ist Kieselsäure.

Die erdigen und metallischen Silikate, so wie die Doppel- verbindungen derselben unter sich und mit kieselsauren Al- kalien werden theils von Säuren zersetzt, theils nicht. Zu den zersetzbaren gehören diejenigen wasserhaltigen Silikate, welche man gewöhnlich Zeolithe nennt, so wie noch manche andere natürliche Silikate, ferner manche Schlacken, z. B. Eisenfrischschlacke, Gaarkupferschlacke u. s. w.; zu den nicht zersetzbaren die übrigen natürlichen Silikate und Schlacken, so wie die verschiedenen Glasarten. Die ersteren zerlegt man mittelst Chlorwasserstoffsäure, wobei sich die Kieselsäure ab- scheidet, die letzteren glüht man mit kohlensaurem Natron, und behandelt sie auf die vorher angeführte Art. Einige natürliche Silikate lassen sich jedoch nur durch Glühen mit Kali zerlegen.

Die Analyse der verschiedenen Silikate wird ein späte- rer Abschnitt ausführlich behandeln.

Vor dem Löthrohr charakterisirt sich die Kieselsäure sehr gut durch ihre Unauflöslichkeit im Phosphorsalz, was besonders für die Erkennung sehr kleiner Mengen ein vortreffliches Mittel ist.

6. Kohlensäure. C.

Die kohlensauren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, alle übrigen nicht.

Die Kohlensäure läßt sich in allen ihren Verbindungen sehr leicht entdecken, indem diese, mit einer Säure übergossen, die Kohlensäure unter Aufbrausen entwickeln. Am besten wählt man Chlorwasserstoffsäure, welche man zu der concentrirten wässerigen Auflösung oder zu der mit etwas Wasser übergossenen Substanz hinzusetzt. Würde man concentrirte Schwefelsäure anwenden, so könnten auch andere Säuren, z. B. Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, ein Brausen verursachen, und setzt man die Säure zu der trocknen Substanz, so entweicht häufig die darin enthaltene Luft, was Anfängern zuweilen als eine Entwicklung von Kohlensäure erscheint.

Es versteht sich, daß das sich entwickelnde Gas geruchlos sei, oder wenigstens nur den stechenden Geruch der Kohlensäure zeige; denn auch Schwefelwasserstoffgas entweicht unter denselben Umständen oft mit Brausen.

Manche natürliche kohlensaure Salze, z. B. Spatheisenstein, Magnesit, Bitterspath, brausen wegen ihres festen Zusammenhangs nur, wenn sie gepulvert und mit der Säure erwärmt werden.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, daß die auflöslichen kohlensauren Salze sowohl von Chlorbaryum als von salpetersaurem Silberoxyd weiß gefällt werden, daß diese Niederschläge aber, der erste in Chlorwasserstoffsäure, der letztere in Salpetersäure, mit Brausen leicht löslich sind.

Zur Zersetzung mancher unlöslichen kohlensauren Salze darf man nur eine verdünnte Säure anwenden, wenn eine Auflösung erfolgen soll; so z. B. bei dem kohlensauren Baryt, dem kohlensauren Bleioxyd. Es rührt dies daher, weil Chlorbaryum oder salpetersaurer Baryt, so wie salpeter-

saures Bleioxyd in den entsprechenden concentrirten Säuren unauflöslich sind.

7. Oxalsäure. $\ddot{O}$.

Da diese Säure, mit Wasser verbunden, krystallisirt, so kann sie im freien Zustande bei Untersuchungen vorkommen. Von der verschiedenen Auflöslichkeit ihrer Verbindungen gilt im Allgemeinen das bei der Kohlensäure Gesagte. Von den nicht in Wasser, sondern nur in Säuren auflöslichen zeigen die Verbindungen mit Baryt, Strontian und Kalk sich darin den phosphorsauren Salzen dieser Basen sehr ähnlich, daß sie aus ihrer Auflösung in Säuren durch Ammoniak gefällt werden. (Vgl. Kalk, Verhalten zu Oxalsäure u. S. 72.)

Die Auflösungen von freier Oxalsäure sowohl als von oxalsauren Salzen der Alkalien bewirken in einer Auflösung von schwefelsaurem Kalk (Gipswasser) einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welcher in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Wegen der Schwerlöslichkeit des Reagens ist der Niederschlag natürlich niemals bedeutend. Da nur wenige Säuren in dieser Beziehung sich gleich der Oxalsäure verhalten, so bedient man sich vorzugsweise des schwefelsauren Kalks zu ihrer Entdeckung. Nur ist hierbei zu bemerken, daß man nicht jeden durch Gipsauflösung entstehenden Niederschlag ohne Weiteres als von Oxalsäure herührend ansehen darf; denn auch phosphorsaure Salze (z. B. phosphorsaures Natron) schlagen die Gipsauflösung nieder. (Vgl. Phosphorsäure.) Doch kann man beide Säuren in diesen Niederschlägen leicht unterscheiden, indem man zu der durch schwefelsauren Kalk hervorgebrachten Fällung eine nicht zu geringe Menge Essigsäure setzt. Löst sich der Niederschlag sogleich und vollständig auf, so rührt er von Phosphorsäure, bleibt er ungelöst, so rührt er von Oxalsäure her.

Chlorbaryum wird nicht leicht von der freien Säure und ihren sauren Salzen, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak, oder von den neutralen gefällt; der Niederschlag verhält sich zu Chlorwasserstoffsäure u. s. w. wie der phosphorsaure Baryt. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen

weißen in Salpetersäure sowohl wie in Ammoniak löslichen Niederschlag. — Diese beiden Reaktionen sind nur in Bezug auf die ähnlich sich verhaltenden Säuren bemerkenswerth.

Ein sehr wichtiger Charakter für die Oxalsäure und ihre Verbindungen ist ihr Verhalten in höherer Temperatur.

Die freie Säure nämlich verflüchtigt sich vollständig und schwärzt sich dabei nicht, was sie von vielen organischen Säuren, wozu man sie oft rechnet, unterscheidet. Höchstens bleibt dabei eine Spur eines Rückstandes, der aus kohlensaurem Kali oder Kalk besteht, und von einer häufigen Verunreinigung der Säure herrührt. Beim Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil der Oxalsäure unzersetzt, und sublimirt als eine leichte krystallinische Masse, ein anderer Theil zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxydgas ($\ddot{O} = \ddot{C} + \dot{C}$), wiewohl sich auch stets etwas Ameisensäure bildet, in Folge des Wassergehalts der Säure.

Die oxalsauren Salze verhalten sich in höherer Temperatur verschieden. Was zunächst die neutralen betrifft, so sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Einige zerfallen in kohlensaure Salze, welche zurückbleiben, und in Kohlenoxydgas, welches entweicht. Hierher gehören insbesondere die Verbindungen mit Kali, Natron, Baryt, Strontian und Kalk. Das kohlensaure Salz ist weiß, höchstens etwas grau gefärbt.
2. Andere hinterlassen reine Oxyde und entwickeln Kohlensäure und Kohlenoxydgas. So die Verbindungen mit Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd, Manganoxydul, Bleioxyd, Kadmiumoxyd. (Die beiden letzteren geben bei richtiger Temperatur in verschlossenen Gefäßen Suboxyde.) Auch das Kalksalz gehört hierher, wenn die Zersetzung in starker Glühhitze geschieht.
3. Andere hinterlassen regulinische Metalle und entwickeln nur Kohlensäure. So die Verbindungen mit Silberoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. s. w. Doch bleibt oft etwas Kohle in diesem Fall zurück.
4. Das oxalsaure Ammoniak zerlegt sich in Wasser, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Oxamid, Kohlenoxyd und Cyan.

Die sauren oxalsauren Salze der Alkalien verhalten sich

wie die neutralen, nur entwickeln sich gleichzeitig Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Die Oxalsäure und ihre Salze charakterisiren sich ferner durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure.

Erhitzt man sie nämlich mit dieser Säure bis zum lebhaften Kochen, so wird die Oxalsäure abgeschieden, zerlegt sich aber sogleich in Kohlenoxydgas und Kohlensäure, von denen man das erstere, wenn der Versuch z. B. in einem Probirglase geschieht, entzünden kann, wobei es mit blauer Flamme brennt. Dabei tritt natürlich keine Schwärzung der Flüssigkeit ein, was die Oxalsäure leicht von vielen organischen Säuren, z. B. der Weinsteinsäure, unterscheidet.

In den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen erkennt man die Säure theils durch ihr Verhalten in der Hitze und zu Schwefelsäure, theils daran, daß man die Verbindung mit Kali oder Ammoniak übergießt und erhitzt, wobei die Basis abgeschieden wird, während sich oxalsaures Kali oder Ammoniak bilden. In der filtrirten Flüssigkeit läßt sich alsdann die Oxalsäure durch schwefelsauren Kalk leicht nachweisen.

8. Weinsteinsäure. $\bar{T} = C^4H^2O^5$.

Sie kommt, gleich der Oxalsäure, im freien Zustande oft bei Untersuchungen vor. Beim Erhitzen schwärzt sie sich durch Abscheidung von Kohle, und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch.

Die Verbindungen der Weinsteinsäure mit den Alkalien sind in Wasser oft schwer löslich, besonders das zweifach weinsteinsaure Kali (Weinstein) und das entsprechende Ammoniaksalz. Die weinsteinsauren Erden und Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, wenn ihre Basis zu der stärkeren gehört (Baryt, Kalk, Silber-, Bleioxyd u. s. w.), löslich dagegen, wenn sie zu den schwächeren gehört (Thonerde, Eisenoxyd). Die ersteren werden von starken Säuren leicht aufgelöst. In der Hitze schwärzen sie sich und hinterlassen ein Gemenge von Kohle mit einem kohlensauren Salze, einem Oxyde oder regulinischem Metall, je nach der Natur der Basis.

Die freie Säure entdeckt man leicht durch Kali, welches einen krystallinischen Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Kali hervorbringt; doch darf man nicht so viel Kali hinzusetzen, daß die saure Reaktion der Auflösung verschwindet. Uebrigens gilt hier natürlich alles, was bei der Entdeckung des Kali's mittelst Weinsteinsäure gesagt wurde (S. 13).

Die neutrale Verbindung der Weinsteinsäure mit Kali, und die Doppelsalze derselben mit Natron und Ammoniak erkennt man sehr leicht daran, daß Chlorwasserstoffsäure, in sehr geringer Menge zu der concentrirten Auflösung des Salzes gesetzt, einen krystallinischen Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Kali hervorbringt.

Chlorbaryum fällt an und für sich die Auflösung der freien Säure nicht; auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein in Chlorammonium auflöslicher Niederschlag von weinsteinsaurem Baryt, der in verdünnten Flüssigkeiten sich erst nach einiger Zeit bildet. Concentrirte Auflösungen weinsteinsaurer Salze, z. B. des neutralen Kalisalzes geben mit Chlorbaryum einen Niederschlag, welcher in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist und durch Uebersättigen mit Ammoniak wieder entsteht. Stark verdünnte Auflösungen werden nicht gefällt.

Salpetersaures Silberoxyd fällt nicht die freie Säure; auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein krystallinischer Niederschlag. Dagegen werden selbst verdünnte Auflösungen weinsteinsaurer Salze gefällt; der Niederschlag ist sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak auflöslich.

Das zweifach weinsteinsaure Kali (Weinstein, Cremortartari) charakterisirt sich, außer durch sein Verhalten in der Hitze, noch dadurch, daß es in Kali leicht löslich ist, und aus dieser Auflösung durch eine angemessene Menge von einer Säure wieder gefällt wird.

In den unauflöslichen Salzen der Weinsteinsäure ist diese nicht so unmittelbar nachzuweisen; doch giebt ihr Verhalten in der Hitze, wonach sie bloß mit den essigsauren verwechselt werden könnten, sie in den gewöhnlichen Fällen, wo man es nicht mit ähnlichen organischen Säuren zu thun hat, zu erkennen.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt die Weinsäure und ihre Salze beim Kochen.

9. Essigsäure. $\bar{A} = C^4H^3O^3$.

Die Essigsäure ist eine flüchtige Säure, welche sich durch ihren eigenthümlichen Geruch von den übrigen hier abgehandelten Säuren unterscheidet. Ihre Salze sind im neutralen Zustande sämmtlich in Wasser löslich (das Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz sind allein etwas schwerlöslich); nur einige basische (Kupfer-, Bleioxydsalze) sind darin unlöslich, und können nur in Essigsäure oder einer anderen Säure aufgelöst werden. Alle werden beim Erhitzen zerstört, und schwärzen sich dabei durch Abscheidung von Kohle, mit welcher zugleich ein kohlensaures Salz (z. B. Kali, Natron, Baryt, Kalk), oder reines Oxyd (Magnesia, Thonerde), oder regulinisches Metall (essigsäure Metallsalze) gemengt ist. Oft aber enthält der Rückstand gleichzeitig Oxyd und Metall. Ein Theil der Säure wird dabei unzersetzt verflüchtigt, und zwar eine um so größere Menge, je schwächer die Basis des Salzes ist.

Neutrale Eisenoxydsalze (z. B. Eisenalaun) bewirken in den Auflösungen essigsaurer Salze eine mehr oder minder intensive rothe Färbung. (Eine solche entsteht aber auch in Eisenoxydauflösungen durch Erhitzen, durch kleinere Mengen von Alkalien, durch Schwefelcyankalium (S. 37), durch Ameisensäure, Mekonsäure u. s. w.)

Das vorzüglichste Mittel, die Essigsäure in ihren Verbindungen zu entdecken, besteht darin, sie durch eine stärkere Säure auszutreiben und am Geruch zu erkennen. Man versetzt die concentrirte Auflösung des essigsäuren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzt zum Kochen, wobei der eigenthümliche Essiggeruch bemerkbar wird.

Wir besitzen kein anderes Mittel, die Essigsäure schnell aufzufinden, und obgleich es durchaus genügt, wenn von den hier aufgeführten, gewöhnlich vorkommenden Säuren die Rede ist, so ist doch wohl zu berücksichtigen, daß noch andere organische Säuren (Ameisensäure u. s. w.) einen ganz

ähnlichen Geruch besitzen, aber durch andere positive Charaktere wieder leicht zu erkennen sind.

Die Kohle im freien Zustande charakterisirt sich durch ihre schwarze Farbe, Unschmelzbarkeit, Unlöslichkeit in den meisten Säuren und Alkalien, und ihre Fähigkeit, beim Zutritt der Luft erhitzt, unter Bildung von Kohlensäure zu verbrennen. Nur concentrirte Salpetersäure oxydirt die Kohle beim Kochen, und beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali wird sie in Kohlenoxydgas, mit salpetersaurem Alkali unter Verpuffen in Kohlensäure verwandelt.

B. Wasserstoffsäuren.

1. Chlorwasserstoffsäure. HCl .

Die aus der Vereinigung der Chlorwasserstoffsäure mit basischen Oxyden hervorgehenden Chlormetalle besitzen alle Charaktere der Sauerstoffsalze, während die Verbindungen des Chlors mit den sehr elektronegativen Metallen (Arsenik, Antimon) so wie mit den Metalloiden meistens sehr flüchtige Flüssigkeiten bilden, die aber für gewöhnlich bei Untersuchungen nicht vorkommen.

Fast alle Chlormetalle sind in Wasser löslich; eine Ausnahme machen indessen das Chlorblei, welches schwerlöslich, das Kupferchlorür, das Chlorsilber und das Quecksilberchlorür, welche unauflöslich sind. Das letztgenannte ist nur in Königswasser leicht auflöslich, wobei es sich in Chlorid verwandelt, während das Chlorsilber in Säuren fast ganz unauflöslich ist, das Kupferchlorür aber sich in Chlorwasserstoffsäure auflöst und daraus durch Wasser mit weißer Farbe gefällt wird. (In Salpetersäure oder Königswasser löst es sich mit grüner Farbe als Chlorid auf.) Außer diesen sind aber noch alle basischen Chlormetalle (Chlormetalle in Verbindung mit Oxyden, auch Oxychloride genannt) in Wasser unauflöslich; so z. B. basisches Kupfer-Quecksilber-Wismuth-Blei-Antimonchlorid. Alle diese Verbindungen werden von starken Säuren leicht aufgelöst.

Die Chlorwasserstoffsäure ist in ihren Verbindungen

leicht zu entdecken. Sind diese in Wasser oder in Salpetersäure auflöslich, so bewirkt salpetersaures Silberoxyd darin einen weißen am Licht grau werdenden Niederschlag von Chlorsilber, der in Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak auflöslich ist. (Auflöslichkeit der Silberniederschläge in Salpetersäure charakterisirt die Sauerstoffsäuren, Unauflöslichkeit dagegen die Wasserstoffsäuren.)

In dieser Beziehung könnte die Chlorwasserstoffsäure nur mit der Cyan-, Jod- und Bromwasserstoffsäure verwechselt werden; von diesen unterscheiden sich die beiden letzteren durch die gelbliche Farbe ihrer Silberniederschläge, so wie durch die Unlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak von der Chlorwasserstoffsäure, die Cyanwasserstoffsäure dagegen besitzt andere sie sehr charakterisirende Eigenschaften.

Ist die Chlorverbindung weder in Wasser noch in Salpetersäure auflöslich, so läßt sie sich durch Digeriren mit Kali oder durch Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzen, wobei dann Chlorkalium oder Chlornatrium entstehen, welche durch Wasser ausgezogen werden. So behandelt man z. B. Chlorsilber, Quecksilberchlorür etc.

Die Gegenwart des Chlors im freien Zustande verräth sich leicht durch den Geruch und die Farbe dieses Gases. Ist seine Menge zu gering, so läßt man es von einer Auflösung von Kali absorbiren, wodurch sich Chlorkalium bildet; nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure fügt man salpetersaures Silberoxyd hinzu.

2. Bromwasserstoffsäure. HBr .

Die Brommetalle sind den Chlormetallen außerordentlich ähnlich, und die schwer- oder unlöslichen Verbindungen des Broms mit Kupfer (Bromür), Blei, Silber und Quecksilber (Bromür) gleichen in hohem Grade den entsprechenden Chlorüren.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in den Auflösungen von Brommetallen einen blafsgelben Niederschlag von Bromsilber, welcher am Lichte sehr schnell grau wird, in Salpetersäure unauflöslich ist und sich minder leicht als Chlorsilber in Ammoniak auflöst.

Erwärmt man ein Brommetall mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich neben schwefliger Säure Bromgas, charakterisirt durch Geruch und Farbe.

(Einige Brommetalle werden jedoch von Schwefelsäure nicht zersetzt, z. B. das Quecksilberbromür und Bromid. In diesem Falle wendet man Schwefelsäure und Mangansuperoxyd an.)

Aehnlich wirkt Chlor, indem es an die Stelle des Broms tritt, und dieses frei macht. Deswegen bedient man sich des Chlors insbesondere, um die Gegenwart des Broms in Chlorverbindungen nachzuweisen.

Um umgekehrt die Gegenwart des Chlors in Bromverbindungen zu ermitteln, reibt man die zu untersuchende Substanz mit (neutralem oder saurem) chromsaurem Kali zusammen, und übergießt sie in einer tubulirten Retorte mit rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure, worauf man das Ganze bei mäßiger Wärme der Destillation unterwirft. Dabei geht in jedem Fall eine blutrothe Flüssigkeit über, welche, wenn die Bromverbindung frei von Chlor war, reines Brom ist, im entgegengesetzten Fall aber mit chromsaurem Chromsuperchlorid gemischt ist. Um dies zu entscheiden, übersättigt man dies Destillat mit Ammoniak. Bestand es nur aus Brom, so erhält man eine farblose Flüssigkeit (Brom und Ammoniak geben Stickgas, welches entweicht, und Bromammonium); im Gegentheil ist sie gelb, indem sich chromsaures Ammoniak bildet. Diese von H. Rose angegebene Probe ist bis jetzt die allein zuverlässige für den beabsichtigten Zweck.

Das freie Brom charakterisirt sich durch seine äusseren Eigenschaften, durch Farbe und Geruch. Kleine Mengen kann man auf die beim Chlor angeführte Art mit Kali behandeln.

3. Jodwasserstoffsäure. HJ.

Die Jodverbindungen sind den Chlor- und Bromverbindungen zwar ähnlich, jedoch nicht in dem Grade, wie diese unter sich. Die Zahl der schwer- oder unlöslichen unter

ihnen ist schon gröfser; so z. B. gehören auch das Wismuth- und Quecksilberjodid hieher.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den Auflösungen der Jodmetalle einen gelblichen Niederschlag von Jodsilber, der am Lichte grau wird, in Salpetersäure, aber auch in Ammoniak unauflöslich ist. Die Unlöslichkeit dieses Niederschlags in Ammoniak, welche für Silber-salze etwas ungewöhnlich ist (da Silberoxyd selbst darin löslich ist), unterscheidet die Säure leicht von den früheren.

Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalls etwas Salpetersäure und dann eine Auflösung von Stärkmehl in heifsem Wasser (sogenannten Kleister), so entsteht eine mehr oder minder intensiv blaue Färbung (durch eine Verbindung von Jod mit Stärkmehl). Der Zusatz von Salpetersäure ist nöthig, um das Jod frei zu machen, denn nur freies Jod wirkt auf Stärkmehl. Auch mufs die Auflösung beim Zusatz des letzteren kalt sein. Diese Reaktion ist für die Gegenwart des Jods sehr charakteristisch, obwohl einige, für gewöhnlich nicht vorkommende Jodverbindungen sie nicht hervorbringen. — Salpetersäure, an und für sich zu der concentrirten Auflösung eines Jodmetalls gesetzt, färbt sie intensiv gelb oder braun, und beim Erhitzen entwickelt sich Jod in violetten Dämpfen.

Wird eine Jodverbindung im festen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure und ein wenig Mangansuperoxyd erhitzt, so entwickelt sich Jod in violetten Dämpfen. Diese für alle Jodverbindungen (selbst die jodsauren Salze) anwendbare Reaktion ist unstreitig die entscheidendste. Nur wenn wenig Jod gegen viel Chlor in einer Substanz enthalten ist, und besonders bei gleichzeitiger Gegenwart von Salpetersäure ist sie nicht so anwendbar als die mit Stärkmehl.

Das Jod im freien Zustande charakterisirt sich durch seine äufseren Eigenschaften, und ganz besonders durch die violette Farbe seines Dampfes, welche keinem anderen Körper zukommt.

4. Cyanwasserstoffsäure. $\text{HCy} = \text{H} + \text{NC}^2$.

Sie kann im Allgemeinen in dreifacher Form bei Untersuchungen vorkommen: 1. im freien Zustande, 2. als Cyanmetalle, 3. als Doppelsalze der letzteren unter sich.

Die freie Cyanwasserstoffsäure zeichnet sich durch ihren höchst eigenthümlichen Geruch so aus, daß sie mit keinem anderen Körper verwechselt werden kann.

Man entdeckt ihre Gegenwart ferner durch ihr Verhalten zu Eisensalzen. Hierzu sättigt man sie zuerst durch einige Tropfen Kali, welches man so lange hinzufügt, bis ihr Geruch verschwunden ist; alsdann fügt man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, welche jedoch durch längeres Stehen (oder durch Erhitzen mit einigen Tropfen Salpetersäure) einen Gehalt an Eisenoxyd erlangt haben muß, und endlich so viel Chlorwasserstoffsäure, daß die Flüssigkeit sauer reagirt. Es bleibt ein blauer oder blaugrüner Niederschlag von Eisencyanür-cyanid (Berlinerblau).

Da man gewöhnlich etwas zu viel Kali hinzugefügt hat, so fällt außerdem Eisenoxydul- und Oxydhydrat nieder, welche durch Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst werden müssen, worin das Cyaneisen unauflöslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in freier Cyanwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag von Cyansilber, welcher in Salpetersäure unauflöslich ist, sich aber in Ammoniak leicht auflöst. Er unterscheidet sich vom Chlorsilber, mit dem er die größte Aehnlichkeit hat, dadurch, daß er, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, den Geruch der Cyanwasserstoffsäure entwickelt. (Um aus destillirten cyanwasserstoffhaltigen Wässern von Vegetabilien, z. B. bittern Mandeln, Kirschlorbeerblättern u. s. w., die Säure durch Silber vollständig zu fällen, muß man sie zuerst mit etwas Ammoniak, dann mit der Silberauflösung vermischen, und sodann das Ganze durch Salpetersäure sauer machen, wobei das Cyansilber sich abscheidet.) Diese Reaktion dient weniger zur Erkennung, als zur quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure.

Einfache Cyanmetalle kommen im Allgemeinen wohl selten vor; außer dem Cyansilber vielleicht noch das Queck-

silbercyanid und das Cyankalium. Man erkennt sie am besten durch ihr Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure, mit welcher übergossen, sie den Geruch der Cyanwasserstoffsäure entwickeln.

Unter den Doppelcyanüren sind diejenigen bei weitem die wichtigsten, welche Cyaneisen (Eisencyanür) enthalten, und es kommen insbesondere zwei derselben vor, welche im Großen bereitet werden, und technische Anwendung finden, nämlich das Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz, $2KCy + FeCy$), und das Eisencyanidcyanür (Berlinerblau, dessen verschiedene Arten theils eine Verbindung beider Cyanmetalle unter sich, theils beider zusammen mit Eisenoxyd oder mit Kaliumeisencyanür sind). Das Verhalten dieser beiden Substanzen zu Reagentien ist also vorzüglich wichtig.

Das Kaliumeisencyanür, durch seine citrongelbe Farbe sehr ausgezeichnet, zeigt insbesondere folgende Reaktionen:

Wird die concentrirte Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich der Geruch der Cyanwasserstoffsäure, und es bildet sich ein weißer Niederschlag, der bald grün und an der Luft blau wird.

Schwefelsaures Eisenoxydul, oder besser noch ein Eisenoxydsalz, schlägt selbst eine sehr verdünnte Auflösung mit blauer Farbe nieder oder färbt sie wenigstens blau. (Vergl. Eisenoxydul und Eisenoxyd, Verhalten zu Kaliumeisencyanür.) Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren unauflöslich.

Während diese Reaktionen und die übrigen Eigenschaften das Salz leicht als solches erkennen lassen, ist das Eisen wegen seiner großen Verwandtschaft zum Cyan nicht durch die gewöhnlichen Mittel darin nachzuweisen. Denn weder die Alkalien, noch Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfhydrat bewirken eine Veränderung. Will man die Gegenwart des Eisens direkt erkennen, so erhitzt man das Salz in einem offenen Porzellantiegel möglichst stark, und so lange bis die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat, oder man erhitzt es mit concentrirter Schwefelsäure, bis der Ueberschuß derselben verflüchtigt ist; hierauf löst man den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, und prüft auf Eisen.

(Bei dem Erhitzen wird das Cyaneisen zersetzt und Eisenoxyd gebildet.)

Noch ist mit Rücksicht auf andere Säuren zu bemerken, daß der weiße Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in der Auflösung von Kaliumeisencyanür hervorbringt, kein Cyansilber, sondern eine Verbindung desselben mit Eisencyanür ist, welche weder in Salpetersäure, noch in Ammoniak auflöslich ist. Das letztere ist insbesondere zu beachten.

Das Berlinerblau zeichnet sich durch seine Farbe schon vor den meisten übrigen Verbindungen aus. Es wird nur von concentrirter Salpetersäure und von Königswasser ziemlich leicht zersetzt, wobei das Cyan theilweise als Cyanwasserstoffsäure frei wird. Die Auflösung enthält ein Eisenoxydsalz. Durch starkes Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in Eisenoxyd. Um das Cyan darin direkt nachzuweisen, digerirt oder kocht man es mit Kali, wobei sich Eisenoxyd (oxydul) abscheidet, und Kaliumeisencyanür in der Auflösung bleibt. Die filtrirte Flüssigkeit prüft man alsdann auf dieses Salz.

Das käufliche Berlinerblau enthält in der Regel fremde Beimengungen, Thonerde u. s. w.

5. Fluorwasserstoffsäure. HFl.

Sie wird wohl kaum an und für sich Gegenstand der Untersuchung.

Die Fluormetalle sind theilweise in Wasser unlöslich. Das Fluorcalcium ist unter ihnen die am häufigsten vorkommende Verbindung.

Uebergießt man eine Fluorverbindung im festen Zustande in einem Platingefäße mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure, welche eine darüber gehaltene Glasplatte ätzt.

Diese Reaktion ist sehr charakteristisch und empfindlich und findet nur bei wenigen Fluorverbindungen (z. B. Topas) keine Anwendung. Diese müssen mit kohlensaurem Alkali geglüht werden. Auch mittelst des Löthrohrs entdeckt man die Fluorwasserstoffsäure oft recht gut.

6. Schwefelwasserstoff. HS.

Das Schwefelwasserstoffgas kann im freien Zustande, selbst in den kleinsten Mengen, durch seinen eigenthümlichen Geruch entdeckt werden.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Schwefelmetalle, weil diese bei Untersuchungen so häufig vorkommen.

I. Die alkalischen Schwefelmetalle, d. h. die Verbindungen des Schwefels mit Kalium, Natrium, Ammonium sind in Wasser auflöslich, und die Auflösung besitzt in der Regel eine gelbe Farbe. Sie werden gebildet sowohl durch Glühen von schwefelsaurem Alkali mit Kohle, als auch beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit reinem oder kohlen-saurem Kali oder Natron (das Produkt heisst Schwefelleber oder Hepar, und enthält neben Schwefelkalium (natrium) noch unterschwefligsaures oder schwefelsaures Alkali), so wie ferner beim Kochen von Schwefel mit einer Auflösung von Kali oder Natron (die Auflösung enthält ausser dem Schwefelmetall noch unterschwefligsaures Alkali). Schwefelammonium im reinen Zustande kommt selten vor, mehr seine Verbindung mit Schwefelwasserstoff, das Ammoniumsulfhydrat, von welchem schon früher (S. 45) die Rede war.

Setzt man zu der Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalls eine Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas; es schlägt sich ausserdem Schwefel mit weisser Farbe nieder, und zwar um so mehr, je höher die Schwefelungsstufe war. Nur die farblosen frisch bereiteten Auflösungen der niedrigsten Schwefelungsstufen zeigen keine Abscheidung von Schwefel, höchstens ein schwaches Opalisiren der Flüssigkeit.

II. Von den erdigen Schwefelmetallen, d. h. den Verbindungen des Schwefels mit Baryum, Strontium und Calcium, sind die beiden ersten in Wasser löslich, das Schwefelcalcium hingegen ist ein graues in Wasser nur sehr wenig lösliches Pulver. Sie bilden sich auf dieselbe Art, wie die alkalischen Schwefelmetalle. Ihre wässerige Auflösung enthält nicht das unzersetzte Schwefelmetall, sondern ein Gemenge von dem Hydrat der Erde und von einem Sulfhydrat. Letzteres zerlegt sich beim Stehen an der Luft unter Bildung einer gelb gefärbten höheren Schwefelungsstufe des Metalls.

Sie verhalten sich zu Säuren, wie die vorigen.

III. Die eigentlichen Schwefelmetalle sind in Wasser unlöslich, und in der Regel eigenthümlich gefärbt, weshalb Schwefelwasserstoff ein so vorzügliches Reagens für die verschiedenen Metalle abgiebt.

Schon früher (S. 26) wurde das Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren insofern angeführt, als verdünnte Säuren auf Schwefelmetalle anders wirken als concentrirte. Wir wollen nun die Wirkung der wichtigsten Säuren auf die Schwefelmetalle etwas specieller durchgehen.

1. Verhalten der Schwefelmetalle gegen Chlorwasserstoffsäure.

a. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt die meisten Schwefelmetalle, doch mit sehr ungleicher Leichtigkeit, stets aber so, daß sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und ein Chlormetall sich bildet. Sehr leicht werden aufgelöst: Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink; weniger leicht die Schwefelverbindungen von Nickel, Kobalt, Wismuth, Blei, Cadmium, Antimon und Zinn; gar nicht, oder doch fast gar nicht angegriffen werden: die Schwefelmetalle von Kupfer, Silber, Quecksilber, Arsenik. Hierbei ist zu bemerken, daß die natürlichen, und die auf trockenem Wege gebildeten Schwefelmetalle von den Säuren im Allgemeinen langsamer angegriffen werden als die auf nassem Wege, z. B. durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff, gebildeten. Von den genannten Schwefelmetallen zeichnen sich in ihrem Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure folgende aus: Schwefelwismuth und Schwefelantimon geben Auflösungen, welche durch Wasser weiß gefällt werden (ist die Fällung gelb oder braun, so rührt dies von Schwefelwasserstoffgas her, welches in dem Gefäße über der Flüssigkeit sich befand und von neuem etwas Schwefelmetall erzeugt). Schwefelblei setzt beim Erkalten und auch beim Verdünnen mit Wasser nadelförmige Krystalle von Chlorblei an.

b. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst nur die Schwefelmetalle von Eisen, Mangan und Zink, weniger die von Kobalt und Nickel, die übrigen hingegen gar nicht auf,

worauf sich auch die früher (S. 28) gemachte Unterscheidung der Metalle in zwei grössere Abtheilungen gründet.

2. Verhalten gegen Salpetersäure. Fast alle Schwefelmetalle werden von concentrirter Salpetersäure insbesondere beim Erhitzen zersetzt, wobei sich der Schwefel zum größten Theil abscheidet, zum Theil in Schwefelsäure verwandelt, das Metall hingegen stets oxydirt wird. Der sich abscheidende Schwefel schwimmt auf der Flüssigkeit in Gestalt einer pulverigen oder zusammengeballten Masse, sieht aber im Anfange nicht gelb aus, sondern grau, (wenn das Schwefelmetall selbst dunkel gefärbt ist) weil er unzersetztes Schwefelmetall einschließt. Erst nach längerer Digestion wird er gelb.

Das entstandene Oxyd löst sich in den meisten Fällen in der Säure auf; wenn es jedoch entweder in Salpetersäure unauflöslich ist, oder mit der entstehenden Schwefelsäure eine unlösliche Verbindung bildet, so erfolgt keine oder nur eine partielle Auflösung. Das erste ist der Fall beim Zinn und Antimon, und deshalb bleibt, wenn Schwefelzinn mit Salpetersäure digerirt wird, sämmtliche Zinnsäure, mit Schwefel gemengt, zurück, während die Oxyde des Antimons, bei deren Schwefelverbindungen der Vorgang übrigens ganz ähnlich ist, nicht vollkommen unauflöslich in Salpetersäure sind, daher man in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas eine kleine Menge Antimon findet. Der zuletzt erwähnte Fall trifft beim Schwefelblei ein, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure sich theils in salpetersaures, theils in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, von denen das letztere, mit Schwefel gemengt, zurückbleibt.

Das Schwefelquecksilber und das Zinnsulfid als Musivgold sind unter allen Schwefelmetallen wohl die einzigen, welche sich weder in Chlorwasserstoffsäure noch in Salpetersäure, sondern nur in Königswasser auflösen.

Rauchende Salpetersäure verhält sich gegen Schwefelmetalle ebenso wie die gewöhnliche, nur oxydirt sie viel heftiger und schneller und löst z. B. auch Schwefelquecksilber auf; doch wendet man sie bei qualitativen Versuchen höchst selten an. In den meisten Fällen scheidet sich dabei

kein Schwefel aus, weil er vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird.

3. Verhalten gegen Königswasser, d. h. gegen eine Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure. Sie ist für alle Schwefelmetalle ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, und der abgeschiedene Schwefel löst sich bei fortgesetzter Digestion als Schwefelsäure oft vollständig auf. Da die oxydirende Kraft des Königswassers von seinem Gehalt an Chlor abhängt, und es außerdem gewöhnlich unzersetzte Chlorwasserstoffsäure enthält, so werden nur diejenigen Schwefelmetalle vollständig aufgelöst, deren entsprechende Chlorverbindungen oder schwefelsaure Salze auflöslich sind. Deswegen werden Schwefelsilber und Schwefelblei unter Abscheidung von Chlorsilber und Chlorblei zersetzt, wiewohl das letztere gleichzeitig mit schwefelsaurem Bleioxyd gemengt ist.

Der Schwefel läßt sich in seinen Verbindungen mit den eigentlichen Metallen auch auf trockenem Wege leicht entdecken. Erhitzt man ein Schwefelmetall in einer an beiden Enden offenen Glasröhre, welche man geneigt hält, so entwickelt sich schweflige Säure, welche durch den Geruch leicht wahrzunehmen ist. Höhere Schweflungsstufen geben dabei ein Sublimat von Schwefel in Gestalt gelber Tropfen.

Der Schwefel wird also in seinen metallischen Verbindungen auf nassem Wege entweder durch die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas beim Behandeln der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, oder durch Nachweisung der bei der Oxydation mittelst Salpetersäure oder Königswasser sich bildenden Schwefelsäure; oder endlich, wenn ein Theil dabei sich im freien Zustande abscheidet, an der Farbe und seinem Verhalten in der Hitze erkannt.

Vergleichende Uebersicht der Wirkungsweise einiger wichtigen Reagentien.

Oxyde, auflöslich in

Kali:	Ammoniak:
Thonerde.	Zinkoxyd.
Chromoxyd.	Nickeloxyd.
Zinkoxyd.	Kobaltoxyd.
(Bleioxyd.)	Kupferoxyd (oxydul.)
(Antimonige Säure.)	Silberoxyd.
(Antimonsäure.)	Kadmiumoxyd.
Zinnoxidul.	
Zinnsäure.	

Bemerkungen. Die Auflöslichkeit der Blei- und Antimonoxyde, welche für qualitative Untersuchungen weniger in Betracht kommt, und daher im Vorhergehenden übergangen wurde, ist hier der Vollständigkeit wegen angeführt. Die meisten dieser Oxyde sind in Ammoniak nur bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Säure, d. h. als Salze, auflöslich, weil diese mit dem Ammoniak oder mit Ammoniaksalzen auflösliche Verbindungen eingehen.

Gefällt werden durch

Schwefelsäure:	Chlorwasser-	Wasser:
Baryt.	stoffsäure:	Die Salze von:
Strontian.	Bleioxyd.	Wismuthoxyd.
Kalk.	Silberoxyd.	Kupferoxydul
Bleioxyd.	Quecksilberoxydul.	(Chlorür).
Quecksilberoxydul.	(Antimonige Säure.)	Quecksilberoxydul.
(Antimonige Säure.)		Quecksilberoxyd.
(Zinnsäure.)		(Zinnoxidul.)
		(Antimonige Säure.)
		(Antimonsäure.)

Bemerkungen. Die Fällung des Antimons durch Schwefelsäure findet nur bei Gegenwart von Weinsteinsäure (z. B. beim weinsteinsäuren Antimonoxyd-Kali) statt.

Dasselbe gilt für das Antimon in Bezug auf Chlorwasserstoffsäure.

Dagegen sind die Antimonsalze durch Wasser nicht mehr fällbar, wenn man sie zuvor mit Weinsteinsäure versetzt.

Analyse einfacherer Verbindungen,

als Uebung im Gebrauche der Reagentien.

Die Untersuchung einfacherer Verbindungen, z. B. von Salzen, Oxyden, Schwefelmetallen ist vortrefflich geeignet,

dem Anfänger die nöthige Gewandheit im Gebrauche der Reagentien zu verschaffen. Es kommt daher bei Arbeiten dieser Art nicht so sehr auf das Endresultat als vielmehr und ganz besonders auf die Art und Weise an, wie dasselbe erlangt ist, d. h. auf die richtige und zweckmäßige Auswahl der Reagentien, welche man anwendet, indem man stets bemüht sein muß, möglichst wenige, aber ganz entscheidende Versuche zu machen, welche über die Natur der Substanz keinen Zweifel lassen. Je einfacher, consequenter der Gang der Untersuchung, um so schneller gelangt man zum Ziel. Niemals darf ein unnöthiger Versuch gemacht werden, d. h. ein solcher, der entweder nicht mehr beweist, als man schon durch die vorhergegangenen Proben weiß, oder ein solcher, der allgemeinen chemischen Gesetzen und Erfahrungen widerspricht, was z. B. der Fall sein würde, wenn man in einem in Wasser auflöslichen Salze, dessen Basis man als ein Metalloxyd oder eine Erde erkannt hat, Kohlensäure suchen wollte, während doch alle solche Verbindungen unauflöslich sind.

Der im Nachfolgenden ausgeführte Plan zu der Untersuchung berücksichtigt alle S. 12 angeführten Körper, mit Ausnahme der kieselsauren, der Fluor- und Cyanverbindungen und der weniger häufigen nichtmetallischen Oxyde, z. B. der salpetrigen, phosphorigen Säure, der Sauerstoffsäuren der Salzbildner u. s. w., von denen zum Theil später die Rede sein soll. Er bezieht sich also auf die gewöhnlicheren Basen, Säuren, Sauerstoff- und Haloidsalze, auf metallische Oxyde und Schwefelverbindungen überhaupt und es ist im Allgemeinen immer nur die Prüfung eines aus zwei Bestandtheilen (Basis und Säure, Metall und Salzbildner oder Schwefel) bestehenden Körpers vorausgesetzt.

Die Untersuchung richtet sich folglich stets auf zwei Bestandtheile, nämlich 1. auf den elektropositiven (Metall, Metalloxyd, Erde, Alkali) und 2. auf den elektronegativen (Sauerstoff, Schwefel, den Salzbildner, die Säure).

Die Untersuchung muß zugleich in vielen Fällen die Art der Verbindung bestimmter nachweisen. So genügt es z. B. nicht, daß man in einer Substanz Blei und Sauerstoff als Bestandtheile angiebt, sondern die bei der Prüfung sich

zeigenden Erscheinungen mit Rücksicht auf die Beschaffenheit der Substanz müssen entscheiden, ob sie Bleioxyd, Mennige oder Bleisuperoxyd ist. Auch der Sättigungsgrad von Salzen läßt sich oft dadurch bestimmen.

Obgleich, wie schon bemerkt wurde, der Hauptzweck dieses Abschnitts nur die richtige Anwendung der Reagentien ist, die Untersuchungen noch keine wirkliche Analyse darstellen, bei welcher noch manche Umstände zu berücksichtigen sind, so muß man doch auch den äußeren Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz Aufmerksamkeit schenken, d. h. man muß auf Krystallform, Farbe, Geruch u. s. w. gehörige Rücksicht nehmen. So darf man z. B. in einer farblosen Verbindung, welche in Wasser oder Säuren farblose Auflösungen liefert, nicht Chrom, Nickel, Kobalt oder Kupfer suchen. Eine schwarze oder braune in Wasser unlösliche Verbindung wird man nicht für ein Alkalisalz halten; u. s. w.

Sonst aber überheben wir uns hier aus den oben angeführten Gründen aller vorbereitenden Prüfungen, wie z. B. des Erhitzens, der Behandlung vor dem Löthrohr, die bei der eigentlichen Analyse später oft sehr zweckmäfsig sein können.

Der ganze Gang ist möglichst kurz und übersichtlich eingerichtet. Für jeden Stoff ist in der Regel nur ein entscheidendes Reagens angegeben. Anfänger müssen jedoch stets, wenn sie eine Substanz gefunden zu haben glauben, sich durch bestätigende Versuche mit den im Früheren angeführten Reagentien Gewissheit zu verschaffen suchen.

Alle bei diesen Untersuchungen vorkommenden Stoffe sind dreifacher Art:

- I. In Wasser auflöslich.
- II. Nicht in Wasser, wohl aber in Säuren auflöslich.
- III. Weder in Wasser noch in Säuren auflöslich.

Es ist leicht einzusehen, daß eine solche Unterscheidung nicht streng sein kann, denn die Auflöslichkeit der Körper zeigt die verschiedensten Grade, daher man leicht löslich, mehr oder minder schwer löslich, sehr schwer löslich u. s. w. unterscheidet. Auch giebt es vielleicht keinen einzigen durchaus unauflöslichen Körper. Wenn man daher von in Was-

ser löslichen Substanzen spricht, so versteht man darunter solche, welche in Wasser mehr oder minder leicht löslich sind, und rechnet deswegen nicht Verbindungen hierher, welche, wie z. B. der schwefelsaure Kalk, sich erst in 400 bis 500 Theilen oder noch mehr Wasser auflösen. Scharfe Grenzen lassen sich hier nicht ziehen, und es kommt auch für die Untersuchung nicht viel darauf an; denn es ist kein Fehler der Untersuchungsmethode, wenn nach ihr ein Körper etwa in zwei von jenen drei Abtheilungen aufgesucht werden kann. So wird man z. B. den schwefelsauren Kalk unter den in Wasser und in Säuren unauflöslichen Verbindungen angeführt finden, wiewohl dies streng genommen nicht richtig ist. Man kann dies Salz aber auch nach dem für die erste Abtheilung (in Wasser lösliche Verbindungen) vorgezeichneten Plan der Untersuchung bestimmen, wenn man sich nämlich eine wässrige Auflösung bereitet.

I. Abtheilung. Substanzen, welche in Wasser auflöslich sind.

Obgleich fast jeder von den im Früheren nach ihrem Verhalten zu den Reagentien angeführten Körpern solche auflösliche Verbindungen bildet, so können doch viele solcher Körper nicht gleichzeitig in einer wässrigen Auflösung vorhanden sein. Gesetzt z. B., man hätte als Basis eines auflöslichen Salzes ein Metalloxyd (d. h. im engeren Sinne, wie der Ausdruck hier immer genommen ist) oder eine Erde gefunden, so darf man im Allgemeinen weder auf Kohlensäure noch auf Phosphorsäure oder Arseniksäure prüfen wollen, weil bekanntlich die kohlsauren, phosphorsauren und arseniksauren Erd- und Metallsalze (in Wasser) unauflöslich sind. In einem Baryt-Strontian- oder Bleisalze wird man keine Schwefelsäure, in einem Silbersalze kein Chlor erwarten, ein auflösliches Schwefelmetall wird keins der eigentlichen Metalle, sondern nur ein Alkali- oder Erdmetall enthalten. Es ist daher, namentlich, wenn man die Basis eines Salzes gefunden hat, bei der Prüfung auf die Säure unerlässlich, sich zunächst daran zu erinnern, welche Säuren

nicht vorhanden sein können, d. h. welche von ihnen mit der gefundenen Basis unlösliche Verbindungen eingehen. Auf solche Art bleibt die Untersuchung einfach und zugleich wissenschaftlich.

Die zur Untersuchung zu verwendende Quantität der Substanz theilt man in zwei Theile, von denen man den einen für den elektropositiven, den anderen für den elektro-negativen Bestandtheil der Verbindung bestimmt.

Anmerkung. Wir setzen hier der Einfachheit wegen stets Körper in fester Form als gegeben voraus.

A. Auffindung des elektropositiven Bestandtheils (der Basis, des Metalls).

Man löst den dazu bestimmten Theil von der Substanz in derjenigen Menge Wasser auf, daß eine concentrirte Auflösung entsteht, weil man einer solchen häufig bedarf, und es leicht ist, sie in allen übrigen Fällen etwas zu verdünnen. Ist die Substanz etwas schwer löslich, so wendet man Wärme an, läßt aber die Auflösung zum Gebrauch wieder etwas erkalten. Von der so bereiteten Hauptauflösung nimmt man nun für jede einzelne Probe eine kleine Quantität und versetzt sie, entweder an und für sich im concentrirten Zustande oder nach einiger Verdünnung mit Wasser, mit dem Reagens. Ob das eine oder das andere besser sei, muß man aus dem Verhalten der Reagentien wissen, und es wurde im Früheren stets darauf aufmerksam gemacht, weil dieser Gegenstand von großer Wichtigkeit ist. Hier möge nur noch die specielle Bemerkung Raum finden, daß die Probeflüssigkeit bei der Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser concentrirt genommen werde, weil jenes schon an und für sich eine sehr verdünnte Auflösung des Gases darstellt.

Löst sich die Verbindung im Wasser nicht unzersetzt auf, sondern giebt sie eine milchig trübe Auflösung, so darf man auf Wismuthoxyd, Zinnoxidul, antimonige Säure (in gewissen Fällen) schließen, scheidet sich ein gelbliches Pulver ab, so hat man es mit einem Quecksilbersalze zu thun.

In solchen Fällen setzt man zu einem Theile der Flüssigkeit einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, wodurch die Trübung verschwindet (oft erst beim Erwärmen).

Bleibt sie aber oder vermehrt sie sich noch bedeutend, so versetzt man einen anderen Theil der Auflösung mit etwas Salpetersäure; sie rührt dann von Quecksilberoxydul her. Die mit Chlorwasserstoffsäure klar gemachte Auflösung untersucht man weiter nach I. 2, die mit Salpetersäure nach I. 1.

Die Basis (hier oft der Kürze wegen anstatt des allgemein bezeichnenden Ausdruckes: elektropositiver Bestandtheil gesetzt) kann nun sein entweder

ein Metalloxyd, oder

eine Erde, oder

ein Alkali.

Das verschiedene Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu sauren und alkalischen Metallaufösungen veranlaßt eine Theilung dieses Abschnittes in I. und II.

I. Man versetzt einen Theil der Hauptauflösung mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure (damit durch den späteren Zusatz von Schwefelwasserstoff kein Zink, Eisen, Mangan u. s. w. sondern nur die übrigen Metalle gefällt werden).

1. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure ein weißer Niederschlag, so ist Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder ein Oxyd vom Antimon zugegen. (Auflösliche Schwefelmetalle können ebenfalls einen weißen Niederschlag von Schwefel bilden, was aber stets unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas geschieht, auch kann es dann nur eine alkalische oder alkalisch-erdige Schwefelverbindung sein. Unterschweiflgsaure Salze scheiden gleichfalls Schwefel ab, zugleich entwickelt sich aber schweflige Säure).

In diesem Fall setzt man zu einem neuen Theile der Hauptauflösung Schwefelwasserstoffwasser. Der entstehende Niederschlag ist nun entweder orangeroth, und dann ist antimonige Säure, gewöhnlich in Verbindung mit Weinsteinsäure und Alkali, oder Antimonsäure vorhanden, in welchem letzteren Fall die Verbindung aber nur noch ein Alkali als Basis enthalten kann. (Bei Anwesenheit von antimoniger Säure

löst sich der durch Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag in einem Ueberschuß der Säure leicht wieder auf, was in allen übrigen Fällen nicht stattfindet.

Oder der durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag ist schwarz, und dann ist Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul zugegen, welche man so unterscheidet: Zu einem neuen nicht zu concentrirten Theil der Auflösung fügt man (verdünnte) Schwefelsäure. Entsteht ein Niederschlag, so ist Bleioxyd oder Quecksilberoxydul vorhanden. Wird derselbe, mit Ammoniak übergossen, grau oder schwarz, so ist Quecksilberoxydul, bleibt er weiß, so ist Bleioxyd vorhanden. Giebt aber Schwefelsäure keinen Niederschlag, und ist die vorher durch Chlorwasserstoffsäure entstandene Fällung in Ammoniak löslich, so ist Silberoxyd vorhanden.

Anmerkung. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein gelber oder orangerother Niederschlag, so hat man es mit einem alkalischen oder alkalisch-erdigen Schwefelsalze von Arsenik, Zinn oder Antimon zu thun. (Z. B. Natriumsulfantimoniat.)

2. Entsteht aber durch Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag, so setzt man zu derselben Probe Schwefelwasserstoffwasser so lange, bis der Geruch desselben nach dem Umschütteln bleibt. Entsteht kein Niederschlag oder nur eine weiße Trübung von Schwefel, so geht man zu II. über. Entsteht ein Niederschlag, so ist er entweder schwarz, schwarzbraun, gelb oder orange.

a. Ist er schwarz, so deutet er auf Kupferoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd. Zu einem neuen Theil setzt man Ammoniak im Ueberschuß. Eine blaue Auflösung zeigt Kupferoxyd an. (Dann ist die Verbindung und ihre Auflösung blau oder grün gefärbt). Erfolgt eine solche nicht, so fügt man zu einer anderen Portion verdünnte Schwefelsäure. Ein Niederschlag zeigt Bleioxyd an. (Wegen des verschiedenen Verhaltens concentrirter und verdünnter Auflösungen zu Chlorwasserstoffsäure steht das Blei unter

1. und 2.) Ist weder Kupfer noch Blei vorhanden, so setzt man zu einem neuen Theile Kali. Ein gelber Niederschlag beweist für Quecksilberoxyd. In diesem Fall muß das charakteristische Verhalten zu Schwefelwasserstoff (S. 55) sich gezeigt haben, welches häufig die vorhergehenden Prüfungen überflüssig macht.

b. Ist er schwarzbraun, so ist Wismuthoxyd oder Zinnoxidul vorhanden. Dann muß aber das Salz in Wasser eine trübe Auflösung gegeben haben, und diese durch Chlorwasserstoffsäure klar gemacht sein. Zu der ursprünglichen trüben Auflösung setzt man Kali im Ueberschuß; ein starker unlöslicher Niederschlag zeigt Wismuthoxyd, ein im Ueberschuß des Kalis klar auflöslicher Niederschlag dagegen Zinnoxidul an. Beide Metalle lassen sich auch noch auf folgende Art unterscheiden. Zu dem durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag setzt man nach dem Abgießen der darüber stehenden Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak und einen Ueberschuß von Ammoniumsulfhydrat, (dies muß gelb gefärbt sein; im Gegentheil fügt man eine kleine Quantität Schwefel hinzu) und erwärmt das Ganze. Eine vollständige gelbe Auflösung = Zinnoxidul, Unauflöslichkeit des Schwefelmetalls = Wismuthoxyd.

c. Ist er gelb, so ist Kadmiumoxyd, Zinnsäure oder eine Säure des Arseniks zugegen. Um diese zu unterscheiden, benutzt man Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat, wie so eben zur Unterscheidung von Wismuth und Zinn angegeben wurde. α . Entsteht eine vollkommene Auflösung, so ist Zinn oder Arsenik vorhanden. Zu einem neuen Theil der Hauptauflösung setzt man salpetersaures Silberoxyd. Ein gelber Niederschlag zeigt arsenige Säure, ein braunrother Niederschlag zeigt Arseniksäure an. (Dann kann von Basen im Allgemeinen nur ein Alkali vorhanden sein.) Ist dies nicht der Fall, so ist Zinnsäure zugegen. β . Löst sich der gelbe Niederschlag

im Ammoniumsulfhydrat nicht auf, so ist Kadmium vorhanden.

d. Ist er orangeroth, so ist Antimon zugegen. Dieser Fall wird selten eintreten, da die gewöhnlichen Antimonverbindungen schon nach I. gefunden werden.

Anmerkung. Entsteht beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein Aufbrausen von Kohlensäure, so kann die Basis natürlich nur ein Alkali sein.

II. Entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag oder nur eine weiße Trübung von Schwefel, so setzt man zu einem neuen Theile einige Tropfen Ammoniumsulfhydrat. Bewirkt dies keinen Niederschlag, so geht man zu III. über. Entsteht ein Niederschlag, so kann er weiß, röthlichweiß, schwarz oder graugrün erscheinen.

a. Er ist weiß. Zinkoxyd oder Thonerde. Man setzt zu einem neuen Theil der Auflösung Ammoniak, zuerst einige Tropfen, dann einen Ueberschuß. Ein sich wieder auflösender Niederschlag = Zinkoxyd, ein bleibender = Thonerde. (Der letztere darf bei seiner durchscheinenden Beschaffenheit nicht übersehen werden. In zweifelhaften Fällen filtrirt man die ammoniakalische Flüssigkeit, und prüft mit Ammoniumsulfhydrat auf Zink.)

Anmerkung. Zuweilen bewirkt Ammoniumsulfhydrat einen weißen Niederschlag, der weder von Zink noch Thonerde herrührt, sondern reiner Schwefel ist. Dies ist der Fall, wenn die Hauptauflösung stark sauer reagirt. Man hat es dann mit einem sauren Alkalisalze oder einer reinen Säure zu thun. (Z. B. saurem schwefelsaurem Kali, Weinsteinsäure, Oxalsäure)

b. Er ist röthlichweiß (fleischfarbig). Ammoniak, zu einem neuen Theil gesetzt, giebt dann einen weißlichen Niederschlag, der bei heftigem Schütteln oder durch Stehenlassen braun wird, = Manganoxydul. (Mangansaure und übermangansaure Salze, die selten vorkommen, und sich zu Ammoniumsulfhydrat eben so verhalten, zeichnen sich durch ihre Farbe aus. Vgl. S. 34.)

c. Er ist schwarz. Eisen, Nickel, Kobalt. (Hier ist zunächst auf die Farbe der zu untersuchenden Verbindung zu achten.) Zu einem neuen Theil fügt man

Ammoniak. aa. Ein dunkelgrüner bis schwärzlicher Niederschlag, der an der Luft rothbraun wird, = Eisenoxydul. bb. Ein rothbrauner Niederschlag, = Eisenoxyd. cc. Ein grüner im Ueberschuß des Ammoniaks mit hellblauer Farbe vollkommen auflöslicher Niederschlag = Nickeloxyd (alsdann grüne Farbe der Substanz und ihrer Auflösung). dd. Ein blaugrüner, im Ammoniak theilweise mit brauner Farbe auflöslicher Niederschlag = Kobaltoxyd. (Dann rothe Färbung der Substanz und ihrer Auflösung; auch vollständige Auflöslichkeit in Ammoniak, wenn zuvor etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wurde.)

d. Er ist graugrün. Chromoxyd. Dann muß die Verbindung und ihre Auflösung grün oder violett gefärbt sein. War sie aber vor dem Zusatz des Schwefelwasserstoffs und Ammoniumsulfhydrats gelb oder roth, und hatte ersteres Schwefel abgeschieden, so ist die Verbindung ein chromsaures Alkalisalz.

Anmerkung. Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Säuren, z. B. der Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der meisten dieser Oxyde, namentlich der Thonerde und des Eisenoxyds, durch Ammoniak. Man zerstört alsdann die Säure durch Erhitzen, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, und prüft auf die angegebene Art.

III. Hat weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniumsulfhydrat eine Reaktion gegeben, ist also weder ein Metall noch Thonerde vorhanden, so setzt man zu einem neuen Theil kohlensaures Natron. Entsteht kein Niederschlag, so geht man zu IV. über. Entsteht ein Niederschlag, so ist Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia zugegen. (Kleine Mengen der letzteren fallen oft erst beim Erwärmen der Flüssigkeit.)

Man verdünnt einen neuen Theil ziemlich stark und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu.

a. Es entsteht ein Niederschlag. Baryt oder Strontian. Man übergießt etwas von der festen Substanz mit Weingeist, erhitzt zum Kochen und zündet ihn an. Die Färbung der Flamme entscheidet. (Auch durch Kieselfluorwasserstoffsäure können beide Erden unterschieden werden.)

b. Es entsteht kein Niederschlag. Kalk oder Magnesia.

Man setzt zu einem neuen Theil Oxalsäure. Ein Niederschlag beweist die Gegenwart des Kalks, im entgegengesetzten Falle ist Magnesia vorhanden. (Ueber ihre Gegenwart verschaffe man sich durch das Verhalten der Auflösung zu Ammoniak sowohl, als auch zu kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron nach S. 20 Gewißheit.)

IV. Hat man sich durch I. II. und III. von der Abwesenheit eines Metalls und einer Erde überzeugt, so ist ein Alkali vorhanden, falls die Substanz nicht eine reine Säure ist.

a. Man befeuchtet ein wenig von der festen Probe auf einem Uhrglase oder einer Glasplatte mit wenigen Tropfen Kali. Der Geruch entscheidet über die Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak. Ist letztere erwiesen, so setzt man

b. zu der concentrirten Auflösung der Substanz Weinsteinsäure oder eine gesättigte Auflösung von zweifach weinsteinsaurem Natron, und schüttelt das Ganze stark und anhaltend, oder läßt es einige Stunden ruhig stehen. Ein krystallinischer Niederschlag zeigt Kali an. Entsteht aber kein Niederschlag, so übergießt man

c. etwas von der festen Probe mit Weingeist, erhitzt zum Kochen, entzündet jenen, und beobachtet die Färbung der Flamme. Ist sie gelb, so ist Natron vorhanden. (Vgl. jedoch S. 15.)

Ist die Flammenfärbung nicht deutlich genug, bleibt man überhaupt im Zweifel, ob Kali oder Natron vorhanden sei, so sucht man einstweilen die Säure auf. Alsdann ergibt sich aus den gesammten Eigenschaften der Substanz fast immer sehr leicht, ob sie eine Kali- oder Natronverbindung ist.

Findet man kein Alkali, und reagirt die Auflösung der Substanz sauer (vgl. auch oben II. a. Anm.), so ist sie eine im festen Zustande existirende Säure, z. B. Weinsteinsäure, Oxalsäure. Borsäure würde sich schon bei der Prüfung auf Natron durch eine grüne Flamme zu erkennen geben.

Hat gleich im Anfange der Untersuchung Chlorwasserstoffsäure eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas her-

vorgebracht, d. h. hat man es mit einem alkalischen Schwefelmetall zu thun (s. I. 1.), so muß man, um die Natur des Alkalis zu entdecken, die Auflösung durch jene Säure zersetzen, und das Ganze bis zur Trockniß abdampfen, worauf man auf die vorgeschriebene Art weiter prüft. Hat sich die Substanz als ein alkalisches Schwefelsalz erwiesen (s. I. 1. Anm.), so wird zu gleichem Zweck das Sulfid (von Zinn, Antimon, Arsenik) durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, abfiltrirt, das Filtrat abgedampft, und dann wie vorher verfahren.

A. Auffindung des elektronegativen Bestandtheils
(der Säure, des Salzbildners, Schwefels.)

Die Säuren des Antimons, Arseniks, Mangans und Chroms hat man schon im vorigen Abschnitt gelegentlich aufgefunden. Dasselbe gilt von der Kohensäure und dem Schwefel. Auf sie ist deshalb im Nachfolgenden keine Rücksicht genommen.

Ehe man jedoch zur speciellen Aufsuchung der Säure u. s. w. übergeht, erinnere man sich, daß die Natur der gefundenen Basis (des Metalls) schon einen bestimmten Schluß auf die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Säuren begründet. Man darf in unserem Fall (d. h. in auflöslichen Substanzen) niemals auf eine Säure prüfen wollen, welche mit der gefundenen Basis eine in Wasser unauflösliche Verbindung bildet.

Ein Metall oder eine Erde schließt die Gegenwart der Kohlensäure, Phosphorsäure (Arseniksäure, Antimonsäure, Chromsäure) und des Schwefels aus, und dasselbe gilt im Allgemeinen auch für Borsäure, Oxalsäure und Weinsteinsäure. (Borsaure Erd- und Metallsalze sind in Wasser nur schwerlöslich; die Verbindungen der Oxalsäure und Weinsteinsäure mit den schwächeren Basen, wie Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Antimonoxyd, und ganz besonders ihre Doppelsalze sind oft sehr leicht löslich.)

Silber, Quecksilber (oxydul), Blei schließen die Gegenwart des Chlors (Jods, Broms,) aus wiewohl z. B. Chlorblei nicht unlöslich, nur sehr schwer löslich ist. Quecksilberjodid ist aber unauflöslich.

Quecksilberoxydul, Bleioxyd, Baryt, Strontian und Kalk (letzterer nur in einer leichtlöslichen Verbindung) begründen die Abwesenheit der Schwefelsäure.

Auf diese Umstände hat man daher Rücksicht zu nehmen, und, falls sie in Betracht kommen, in dem nachfolgenden Gange die Abschnitte ganz zu übergehen, welche einen mit dem gefundenen unverträglichen Körper betreffen. Jener Gang gilt daher in seiner ganzen Ausdehnung eigentlich nur für Verbindungen, welche ein Alkali oder dessen Metall enthalten.

Man löst von der zweiten Hälfte der Substanz einen Theil auf.

a. Zu einem Theil dieser Auflösung setzt man einige Tropfen einer Säure (Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure), und erwärmt das Ganze ein wenig. (Kohlensäure und Schwefel sind schon früher erkannt.) Der Geruch entscheidet über die Gegenwart der schwefligen Säure. Trübt sich die Flüssigkeit überdies durch eine Ausscheidung von Schwefel, so ist unterschweflige Säure vorhanden.

b. Zu einem anderen Theil der Auflösung setzt man Chlorbaryum. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so rührt er von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure oder Weinsteinsäure her. Man fügt dann zu dem Ganzen etwas Chlorwasserstoffsäure. Löst sich der N. nicht auf, so ist Schwefelsäure vorhanden. Löst er sich aber auf, so ist es eine der übrigen genannten Säuren. In diesem Falle macht man folgende Versuche:

aa. Etwas von der festen Substanz wird mittelst Schwefelsäure und Alkohol auf Borsäure geprüft.

bb. Zu einem neuen Theil der Auflösung setzt man salpetersaures Silberoxyd. Ein gelber Niederschlag zeigt Phosphorsäure an. Oder man prüft mit der ammoniakalischen Auflösung eines Magnesia-salzes (S. 71). (Alsdann muß der durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Barytniederschlag durch Ammoniak wieder fällbar sein.) Ein weißer Nieder-

schlag (wir übergehen hier die Pyro- und Metaphosphorsäure) führt zu

cc. Man versetzt einen Theil der Auflösung mit schwefelsaurem Kalk. Ein in Essigsäure unauflöslicher Niederschlag zeigt Oxalsäure an. (Zur Bestätigung dient das Verhalten der Substanz beim Erhitzen. S. S. 78.)

dd. Man erhitzt einen Theil der festen Substanz in einer offenen Glasröhre. Das Verhalten einer organischen Substanz führt auf Weinsteinsäure. Ist die Substanz neutrales weinsteinsaures Kali, so muß ihre concentrirte Auflösung, mit wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, beim starken Schütteln einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein geben.

c. Giebt Chlorbaryum keinen Niederschlag, so setzt man zu einem neuen Theil salpetersaures Silberoxyd. Entsteht dadurch kein Niederschlag, so geht man zu d. über. Entsteht ein solcher, so fügt man etwas verdünnte Salpetersäure hinzu.

aa. Er löst sich wieder auf. Borsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure. (Diese Säuren müssen hier nochmals angeführt werden, weil sie unter Umständen von Chlorbaryum nicht gefällt werden.) Man stellt zu ihrer Unterscheidung die im Vorigen beschriebenen Versuche an.

bb. Er löst sich nicht wieder auf. Chlor, Brom, Jod. Ist er weiß und zugleich leicht in Ammoniak löslich, so ist Chlor vorhanden. Ist er gelblich und in Ammoniak, wiewohl etwas schwerer, löslich, so ist es Brom; besitzt er dieselbe Farbe, ist aber in Ammoniak unlöslich, so ist es Jod. Glaubt man Brom oder Jod gefunden zu haben, so ist es dennoch nothwendig, beide aus der festen Substanz durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd zu isoliren, um die Farbe der Dämpfe zu beobachten. (S. S. 84 und 85.)

Anmerkung 1. Ist die Basis des Salzes durch Ammoniak fäll-

bar, so muß natürlich der Silberniederschlag abfiltrirt werden, ehe man ihn mit Ammoniak behandelt.

Anmerkung 2. Einige wenige Haloidsalze werden durch Schwefelsäure allein nicht zersetzt; z. B. Quecksilberchlorid und Bromid.

- d. Ist weder durch Baryt- noch durch Silberauflösung ein Niederschlag entstanden, so prüft man mittelst Kupfer und Schwefelsäure (S. 69) auf Salpetersäure; durch Kochen der concentrirten Auflösung mit Schwefelsäure und durch Erhitzen (S. 81) auf Essigsäure; durch Kali so wie durch Erhitzen auf Weinsäure.

II. Abtheilung. Substanzen, welche nicht in Wasser, wohl aber in Säuren auflöslich sind.

Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören: die eigentlichen Metalle und ihre verschiedenen Oxydationsstufen (mit Ausnahme einiger metallischen Säuren, wie die des Arseniks, Chroms, Mangans); die eigentlichen Schwefelmetalle; ferner von Salzen die kohlensauren, schwefelsauren, phosphorsauren, arsenik- (und arsenig-) sauren, chromsauren, borsauren, oxalsauren und weinsteinsauren Erd- und Metallsalze, die letzteren mit Rücksicht auf die in B. des vorigen Abschnitts erwähnten Ausnahmen.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor bilden nur in Form basischer Salze Verbindungen, welche hierher gehören. Eine Ausnahme macht das Quecksilberchlorür, welches nur in Königswasser (als Chlorid) auflöslich ist, und auch das schwefelsaure Quecksilberoxydul, welches wenigstens in Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Selbst die Essigsäure bildet, wiewohl höchst selten, basische in Wasser unlösliche Salze, z. B. mit Bleioxyd. Die Bromverbindungen verhalten sich im Allgemeinen sehr ähnlich denen des Chlors, allein die des Jods weichen schon weit mehr ab, indem die eigentlichen Jodmetalle theils in Wasser löslich (die Verbindungen mit Eisen, Zink, Mangan), theils unlöslich sind.

Man hat folglich in Substanzen dieser Art (z. B. in ein-

fachen Salzen) nicht auf Alkalien zu prüfen, wenn man nicht z. B. das saure weinsteinsaure Kali hierher rechnen will.

Als Auflösungsmittel wählt man stets am besten Chlorwasserstoffsäure; nur wenn man es mit regulinischen Metallen zu thun hat, ist Salpetersäure vorzuziehen. Man übergießt die feste Substanz (natürlich nur einen Theil derselben) mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, indem man einen unnöthigen Ueberschuß an Säure vermeidet. Entweder erfolgt der Angriff und die Auflösung alsdann leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur, oder man befördert beide durch Erhitzen, was aber kein anhaltendes Kochen zu sein braucht. Alsdann verdünnt man das Ganze, es sei aufgelöst oder nicht, mit etwas Wasser, und benutzt die Auflösung zu den sogleich anzugebenden Versuchen.

Eine Anwendung von concentrirter Säure und sodann von Wasser ist nothwendig, weil viele Verbindungen sich nur in concentrirten, viele nur in verdünnten Säuren auflösen. (Das letztere findet z. B. bei dem kohlensauren Baryt statt.)

Löst sich aber die Substanz nach diesem Verfahren nicht auf, so behandelt man eine neue Portion in ganz gleicher Art mit Salpetersäure. Erfolgt auch hierdurch keine Auflösung, so wählt man Königswasser. Zuweilen wird die Substanz wohl von diesen Säuren zersetzt, ohne sich jedoch vollständig aufzulösen, was ganz besonders bei Schwefelmetallen eintritt, indem sich dabei schwer- oder unlösliche Chloride oder schwefelsaure Salze bilden. Allein in solchen Fällen dient das Gesamtverhalten zu den Säuren schon dazu, ihre Natur zu erkennen, und wir verweisen in dieser Beziehung auf S. 90, wo das Verhalten der Schwefelmetalle zu jenen Säuren auseinandergesetzt ist.

Von der größten Wichtigkeit ist es, alle beim Auflösen einer unbekannten Substanz in Säuren sich darbietenden Erscheinungen genau zu beobachten und im Gedächtniß zu behalten. Man achte daher auf eine Gasentwicklung, auf den Geruch dabei, auf die Farbe der Auflösung, auf die Beschaffenheit eines sich etwa abscheidenden Körpers, auf das

Verhalten beim Verdünnen der concentrirten sauren Auflösung mit Wasser.

So ergiebt ein Brausen die Gegenwart der Kohlensäure (und des Schwefelwasserstoffs). Eine Entwicklung von schwefliger Säure beweist die Gegenwart eines Salzes dieser Säure. Eine Entwicklung von Chlor beim Auflösen eines Körpers in Chlorwasserstoffsäure deutet auf ein Superoxyd, auf Chromsäure. Trübt sich eine chlorwasserstoffsäure Auflösung beim Verdünnen mit Wasser, so darf man auf Wismuthoxyd, antimonige Säure, Kupferoxydul (auch auf Bleioxyd, wobei aber Chlorblei krystallinisch niederschlägt, und sich schnell absetzt) schließen.

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MÜNCHEN

A. Auffindung der Basis oder des Metalls

Man erinnere sich, daß die Probenflüssigkeit immer sauer ist, weshalb in manchen Fällen die freie Säure vor dem Zusatz des Reagens erst mit einem Alkali übersättigt oder neutralisirt werden muß.

I. Man setzt zu einem Theil der Auflösung eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoffwasser. Entsteht kein Niederschlag oder höchstens eine Trübung durch abgeschiedenen Schwefel, so geht man zu II. über. Entsteht aber ein Niederschlag, so hat man es mit einem der aus sauren Auflösungen fällbaren Metalle zu thun.

Hatte sich die Substanz in Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst, wohl aber in Salpetersäure, so daß man auf Silber, Quecksilber (oxydul) und Blei schließen darf, so wendet man das Verfahren des vorigen Abschnitts I. 1. an. Hat man hingegen eine Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erhalten, so verfährt man nach I. 2.

Anmerkung 1. Das Wismuth findet man hier schon durch Verdünnen der Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser. Kupferoxydulverbindungen verhalten sich ähnlich; sie geben indessen mit Ammoniak eine klare Auflösung, welche eigentlich farblos sein sollte, allein stets durch partielle Oxydation hellblau erscheint. Löst man einen neuen Theil der Substanz in Salpetersäure auf, so erhält man die Reaktion des Kupferoxyds. (S. 47.)

Anmerkung 2. Enthält ein Quecksilberoxydsalz zugleich die Elemente des Ammoniaks, so giebt Kali einen weissen oder

schwachgelben Niederschlag; beim Kochen dieser Flüssigkeit entwickelt sich alsdann Ammoniak. (S. 54.)

Anmerkung 3. Hat sich die Substanz nur in Königswasser aufgelöst, und man findet Quecksilberoxyd, so ist dies in der Regel erst durch Oxydation entstanden. Man übergießt dann eine kleine Menge der festen Substanz mit Kali, um die Oxydationsstufe des Metalls zu erkennen.

II. Ist kein aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall gefunden, so übersättigt man einen neuen Theil mit Ammoniak und fügt einige Tropfen Ammoniumsulfhydrat hinzu. Entsteht durch beide Reagentien kein Niederschlag, so geht man zu III. über. Entsteht schon durch Ammoniak ein gefärbter Niederschlag, welcher durch Ammoniumsulfhydrat sich in der Farbe ändert, so hat man es mit Eisen oder Mangan zu thun: ändert er sich nicht, mit Chrom; entstand durch Ammoniak eine gefärbte oder farblose Auflösung, durch Ammoniumsulfhydrat aber darin eine Fällung, so deutet dies auf Nickel, Kobalt, Zink. Bewirkte endlich Ammoniak einen weißen Niederschlag, welcher durch Ammoniumsulfhydrat sich nicht verändert, so läßt dies auf eine Erde schließen.

Außer der Thonerde werden nämlich auch alle übrigen Erden durch Ammoniak aus ihren sauren Auflösungen gefällt, wenn sie an Phosphorsäure (Arseniksäure, Chromsäure), und zum Theil auch, wenn sie an Borsäure, Oxalsäure oder Weinsteinsäure gebunden sind. Der Niederschlag ist fast immer das unveränderte Salz, und Ammoniumsulfhydrat hat natürlich auf diese Verbindungen (mit Ausnahme der chromsauren) keine Wirkung.

a. Der Niederschlag durch Ammoniak oder Ammoniumsulfhydrat ist gefärbt. Es ist ein Metall vorhanden, welches Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan oder Chrom sein kann. Man prüft nach Anleitung des vorigen Abschnitts, II. b. c. d.

b. Es entstand durch Ammoniak entweder kein Niederschlag oder er löste sich wieder auf. Ammoniumsulfhydrat fällt die alkalische Flüssigkeit weiß. Zink.

c. Ammoniak gab einen weissen Niederschlag, welcher durch Ammoniumsulfhydrat seine Farbe nicht ändert. Es ist eine Erde vorhanden.

In diesem Fall macht man folgende Versuche:

aa. Man versetzt einen Theil der Auflösung mit einem Ueberschuß von Kali, und erwärmt nöthigenfalls das Ganze. Löst sich die Anfangs entstandene Fällung vollkommen auf, so ist Thonerde vorhanden.

bb. Man verdünnt die saure Auflösung mit Wasser und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu. Ein Niederschlag zeigt Baryt oder Strontian an, welche man durch Kieselfluorwasserstoffsäure unterscheidet.

cc. Man vermischt die mit Schwefelsäure versetzte Auflösung mit dem gleichen oder doppelten Volum Alkohol. Ein Niederschlag beweist die Gegenwart des Kalks.

dd. Ist durch diese Versuche die Abwesenheit der übrigen Erden erwiesen, so ist Magnesia vorhanden.

III. Ist weder ein Metall noch eine durch Ammoniak fällbare Verbindung der Erden gefunden worden, so ist Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia vorhanden.

a. Man verdünnt einen Theil der Auflösung, und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu. Entsteht ein Niederschlag, so rührt er von Baryt oder Strontian her. Man übergießt etwas von der festen Substanz mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, fügt Alkohol hinzu, erhitzt, und zündet denselben an, wobei die Färbung der Flamme entscheidet. Auch mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure können beide unterschieden werden.

Anmerkung. Da Strontian aus sauren und verdünnten Auflösungen durch Schwefelsäure oft erst nach längerer Zeit und nur unvollkommen gefällt wird, und daher leicht mit Kalk zu verwechseln ist, so muß man in zweifelhaften Fällen einen Theil der ursprünglichen Auflösung zur Trockne verdampfen, den Rest in wenig Wasser lösen, und diese Lösung zu der von schwefelsaurem Kalk setzen, wodurch bei Gegenwart von Strontian eine Trübung entstehen muß.

b. Entsteht durch Schwefelsäure kein Niederschlag, so

übersättigt man die saure Auflösung mit Ammoniak, und fügt Oxalsäure hinzu. Eine Fällung beweist die Gegenwart des Kalks.

c. Sind diese Erden nicht vorhanden, so ist Magnesia die Basis. Zur Bestätigung dient das Verhalten zu kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron.

Einfache, in Wasser unauflösliche Verbindungen enthalten fast niemals ein Alkali. Das saure weinsteinsaure Kali (Weinstein), welches hierher gehört, wird durch Glühen in kohlensaures Kali verwandelt, und kann dann leicht auf Kali geprüft werden.

B. Auffindung der Säure oder des elektronegativen Bestandtheils überhaupt.

Aehnliche Rücksichten, wie sie sich für die auflöslichen Verbindungen in Bezug auf die Natur der gefundenen Basis ergeben, wenn man zur Prüfung auf eine Säure schreitet, treten auch hier ein.

So darf man natürlich in einem hierher gehörigen Salze von Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia weder auf Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, noch auf einen Salzbildner prüfen, weil solche Verbindungen in Säuren unlöslich oder in Wasser löslich sind. Ein Silbersalz kann kein Chlorsilber sein.

Wenn die Verbindung ein reines Metalloxyd ist, so wird man natürlich vergebens eine Säure entdecken wollen. Die äußeren Eigenschaften gestatten in diesem Fall oft einen leichten Schluss.

War die Substanz ein regulinisches Metall, so geht dies schon aus ihren äußeren Eigenschaften hervor. Bei ihrem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich dann Wasserstoffgas, in Salpetersäure hingegen Stickstoffoxydgas.

Die Gegenwart der Kohlensäure, der schwefligen Säure, der Säuren des Arseniks und Chroms ergiebt sich stets, und die des Schwefels (durch Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure) in vielen Fällen aus dem vorigen Abschnitt A.

Schwefelsäure findet man in der verdünnten sauren Auflösung durch Chlorbaryum.

Borsäure, Salpetersäure, Essigsäure entdeckt man, wie in der Abtheilung für lösliche Verbindungen gezeigt wurde.

Chlor, Brom, Jod entdeckt man gleichfalls auf die dort angegebene Art; natürlich löst man aber die Substanz für diese Probe in Salpetersäure auf.

Phosphorsäure entdeckt man in Erdsalzen auf eine andere Art als in Metallsalzen. Dafs sie in jenen nur dann vorhanden sein kann, wenn dieselben durch Ammoniak fällbar sind, geht aus dem Früheren hervor. In diesem Fall löst man die Substanz in möglichst wenig Salpetersäure auf, fügt etwas Wasser und dann salpetersaures Silberoxyd hinzu, und neutralisirt ganz genau mit Ammoniak. Es entsteht alsdann der gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd. Das Verhalten der phosphorsauren Thonerde s. S. 25 und 73.

Ist aber die Phosphorsäure an ein Metalloxyd gebunden, so ist ihre Entdeckung umständlicher, und wir verweisen, da solche Salze nicht häufig vorkommen, auf den Artikel Phosphorsäure S. 72.

Oxalsäure. Ihre Anwesenheit ergiebt sich aus dem Verhalten der Verbindung beim Erhitzen, wobei keine Abscheidung von Kohle stattfindet; man sehe das Verhalten oxalsaurer Salze in dieser Hinsicht S. 78. Ferner findet man sie, indem man die feste Substanz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron digerirt oder kocht, filtrirt, und die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, worauf man schwefelsauren Kalk hinzusetzt.

Weinsteinsäure erkennt man fast nur an dem Verhalten ihrer unlöslichen Salze beim Erhitzen. Vgl. S. 79.

Schwefel in Schwefelmetallen oder Schwefelsalzen ergiebt sich theils durch Erhitzen der festen Substanz in einer offenen Glasröhre, wobei sich schweflige Säure entwickelt, theils durch seine Abscheidung bei der Oxydation mittelst Salpetersäure oder Königswasser, sowie durch die dabei gebildete Schwefelsäure.

III. Abtheilung. Substanzen, welche weder in Wasser noch in Säuren auflöslich sind.

Die Zahl der hierher gehörigen Körper ist im Vergleich mit den beiden früheren Abtheilungen nur gering, aber es ist zu bemerken, daß ihre Unlöslichkeit in den meisten Fällen keine absolute ist.

Vorzugsweise gehören hierher die Verbindungen der Schwefelsäure mit Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd, Chlor-Brom- und Jodsilber, Chlor-Brom- und Jodblei, Chromoxyd, Kieselsäure; Schwefel und Kohle ebenfalls, die jedoch leicht zu erkennen sind. Von diesen sind schwefelsaurer Kalk und Chlorblei noch in dem Grade in Wasser löslich, daß ihre Bestandtheile in einer solchen Lösung nach Anleitung der ersten Abtheilung gefunden werden können. In Betreff dieser und der übrigen Verbindungen verfährt man folgendermaßen:

Man übergießt etwas von der trocknen Substanz mit einigen Tropfen Ammoniumsulfhydrat. Schwärzt sie sich, so kann sie eine Blei- oder Silberverbindung sein; bleibt sie unverändert, so gehört sie zu den übrigen Verbindungen.

a. Sie wird geschwärzt. Man glüht einen Theil in einem kleinen Porzellantiegel mit kohlensaurem Natron, übergießt die erkaltete Masse mit heißem Wasser und filtrirt. Das Ungelöste digerirt man mit Salpetersäure, und prüft auf Blei und Silber. Das Filtrat übersättigt man zum Theil mit Chlorwasserstoffsäure, und fügt Chlorbaryum hinzu, zum Theil mit Salpetersäure und versetzt es mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch man Schwefelsäure und die Salzbildner findet.

b. Sie wird nicht geschwärzt.

aa. Die Substanz ist grün. Mit salpetersaurem Kali geschmolzen, bildet sie eine mit gelber Farbe in Wasser lösliche Masse, welche die Reaktionen der Chromsäure (S. 42) zeigt. Sie ist Chromoxyd.

bb. Die Substanz ist weiß. α. Man schüttelt einen Theil anhaltend mit einer größeren Menge Wasser,

filtrirt, theilt das Filtrat in zwei Theile, setzt zum einen Theil Chlorbaryum, zum anderen Oxalsäure. Entsteht durch beide Reagentien ein Niederschlag, so ist es schwefelsaurer Kalk. β . Man kocht das feine Pulver mit einer Auflösung von kohlen-sau-rem Natron etwa zehn Minuten, verdünnt das Ganze etwas, läßt absetzen, gießt die Flüssigkeit auf ein Filtrum ab, kocht den Rückstand einige Augenblicke mit Wasser, wiederholt das Absetzenlassen und Ab-gießen, und kocht nochmals mit kohlen-sau-rem Na-tron. Hierauf filtrirt man und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Das Filtrat übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu einem kleinen Theil etwas Chlorbaryum. Entsteht kein Niederschlag, so ist die Substanz Kieselsäure. Man dampft dann den Rest der sauren Flüssigkeit ab, und behandelt die trockne Masse mit Wasser, wobei Kieselsäure zurückbleibt. (In diesem Fall ist die Substanz in kohlen-sau-rem Natron oft vollkommen auflöslich. Ist es aber krystallisirte Kieselsäure, d. h. Quarz, so löst sich nichts davon auf; in die-sem Fall muß sie nach S. 75 mit kohlen-sau-rem Na-tron geschmolzen werden.)

Entsteht aber durch Chlorbaryum ein Nieder-schlag, so hat man schwefelsauren Baryt oder Strontian. In diesem Fall löst man den Rück-stand auf dem Filtrum in verdünnter Chlorwasser-stoffsäure auf, dampft zur Trockne ab und prüft mit Kieselfluorwasserstoff und mittelst der Alkoholflamme.

Anmerkung. Beide Sulfate lassen sich auch auf folgende Art leicht unterscheiden: Man glüht etwas vor dem Löthrohr auf Kohle in der inneren Flamme möglichst stark, übergießt das entstandene Schwefelmetall in einem kleinen Tiegel mit Chlor-wasserstoffsäure, dampft zur Trockne ab, und prüft mittelst der Alkoholflamme.

Analyse zusammengesetzter Substanzen.

Während die im Vorhergehenden gegebene Anleitung

vorzüglich den Zweck hatte, Anfängern die nöthige Uebung im Gebrauche der Reagentien zu verschaffen, gehen wir nun zu der eigentlichen qualitativen Prüfung von Substanzen unbekannter Art über. Natürlich ist die letzere sehr mannigfaltig, und oft aus dem äusseren Ansehen so wenig als der Ursprung der Substanz zu erkennen. Dahin gehören z. B. Mischungen von Salzen, überhaupt eine große Zahl chemischer Verbindungen, viele Mineralkörper, technische Präparate. Oft aber wird man durch den bekannten Ursprung einer Substanz so wie durch ihre äusseren Charaktere schon auf ihre Bestandtheile oder wenigstens auf einen derselben geleitet, wie dies z. B. in Betreff von Metalllegirungen, Farben, Gläsern, Schlacken und anderen Hüttenprodukten, vielen Mineralien, Mineralwässern u. s. w. der Fall ist.

Es ist daher zweckmässig, zunächst eine allgemeine umfassende Anleitung zu geben, wie Körper von unbekannter Natur untersucht werden können, und später erst bestimmte Regeln für die Analyse einzelner Klassen von Körpern aufzustellen, bei welchen man nicht auf alle möglichen Stoffe Rücksicht zu nehmen hat.

In den nachfolgenden Abschnitten ist auf folgende Körper Rücksicht genommen:

Kali.	Kobalt.	Salpetersäure.
Natron.	Kupfer.	Phosphorsäure.
Ammoniak.	Wismuth.	Kohlenstoff.
Baryt.	Kadmium.	Kohlensäure.
Strontian.	Blei.	Oxalsäure.
Kalk.	Silber.	Borsäure.
Magnesia.	Quecksilber.	Kieselsäure.
Thonerde.	Zinn.	Chlor } in Form
Zink.	Antimon.	Fluor } von Haloid-
Mangan.	Arsenik.	Cyan } salzen.
Chrom.	—	Weinsteinsäure.
Eisen.	Schwefel.	Essigsäure.
Nickel.	Schwefelsäure.	Wasser.

Von diesen Stoffen schließen wir in der Abtheilung I. (auflösliche Substanzen) die Kieselsäure und das Fluor, in II. die erstere aus.

Die zu untersuchende Substanz kann ganz, theilweise

oder gar nicht in Wasser löslich sein. Der in Wasser unlösliche Theil kann in Säuren auflöslich oder unauflöslich sein. Es ergeben sich mithin für jede Substanz möglicherweise drei verschiedene Analysen, den drei Abtheilungen des Früheren entsprechend.

Man erwärmt eine kleine Quantität mit etwas Wasser. Entsteht dadurch keine vollständige Lösung, so filtrirt man, und verdampft die Flüssigkeit zur Trockne. Bleibt dabei ein wesentlicher Rückstand, zum Beweise, daß sich ein Theil aufgelöst hat, so zieht man eine grössere Quantität mit Wasser aus, filtrirt, und untersucht die Auflösung, indem man sie der Basen und Säuren wegen in zwei Theile theilt, nach Abth. I. Den ungelösten Rest wäscht man aus, und bewahrt ihn einstweilen auf, um ihn nach Abth. II. zu prüfen. Ist aber die Substanz in Wasser vollkommen löslich, so bereitet man sich sogleich aus einem Theil eine concentrirte Auflösung, und verwendet sie zur Prüfung nach I. A.

I. Abtheilung. Analyse der in Wasser löslichen Substanzen.

A. Auffindung der Basen.

Man vermischt die ganze dazu bestimmte Auflösung mit etwas Chlorwasserstoffsäure und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas*) so lange hindurch, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln stark danach riecht. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, untersucht ihn nach I., und stellt das Filtrat zur Untersuchung nach II. bei Seite.

Anmerkung 1. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure ein Niederschlag, so ändert dies das Verfahren durchaus nicht, da derselbe in jedem Fall durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt wird. Er deutet auf die Gegenwart von Blei, Silber, Quecksilber (oxydul) und Antimon. Im letzteren Falle verschwindet er bei einem weiteren Zusatz der Säure wieder.

Anmerkung 2. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure ein Niederschlag

*) Wenn nicht gerade Arseniksäure vorhanden ist, so kann man zuvor erst durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sich überzeugen, ob man nöthig hat, die Gasentwicklung vorzunehmen,

und zugleich der Geruch der Cyanwasserstoffsäure, so ist ein Doppelcyanür von Silber, Kupfer, Zink oder Nickel zugegen. Man muß alsdann das Ganze mit einem größeren Zusatz der Säure erhitzen, damit Zink oder Nickel aufgelöst werden, und sich nicht der späteren Prüfung entziehen.

Anmerkung 3. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, so fällt natürlich die Prüfung auf sämtliche Metalle und die eigentlichen Erden fort, und dasselbe ist der Fall, wenn sich dabei gleichzeitig ein Niederschlag von Schwefelantimon, Schwefelarsenik oder Schwefelzinn bildet, d. h. wenn man es mit einem alkalischen Schwefelsalze zu thun hat. Ein solcher Niederschlag wird abfiltrirt, und nach I. a. untersucht.

I. Der durch Schwefelwasserstoffgas entstandene Niederschlag enthält sämtliche aus sauren Auflösungen fällbare Metalle. Man übergießt ihn mit concentrirtem gelbem Ammoniumsulfhydrat, und digerirt das Ganze einige Zeit. Hierdurch werden die elektronegativen Schwefelmetalle (Sulfosäuren), d. h. diejenigen des Antimons, Arseniks und Zinns aufgelöst, die übrigen bleiben zurück. Man filtrirt das Unaufgelöste (b) ab, und untersucht zunächst die Auflösung (a).

a. Sie wird etwas verdünnt und mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch jene drei Schwefelmetalle gefällt werden, und zwar mit der ihnen eigenthümlichen Farbe, so daß sie, wenn nur eins derselben vorhanden ist, daran leicht zu erkennen sind. Hierbei ist zu bemerken, daß insbesondere Arsenik nur bei Abwesenheit aller anderen Metalle vorhanden sein kann, weil seine Säuren mit den Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze bilden. Dasselbe gilt von den Säuren des Antimons.

Hat sich im Ammoniumsulfhydrat nichts aufgelöst (ist kein Arsenik, Antimon oder Zinn vorhanden), so bewirkt Chlorwasserstoffsäure nur eine weiße Fällung von Schwefel. Bei zu großer Concentration der Flüssigkeit kann die Farbe desselben unrein erscheinen, und den Anfänger bisweilen täuschen. Bei Abwesenheit jener drei Metalle ist der ursprüngliche Niederschlag, falls nicht Kadmium vorhanden ist, sehr dunkel oder schwarz, und erleidet durch die Digestion und

durch Ammoniumsulfhydrat keine Veränderung in der Farbe und Menge.

Deutet die Farbe des Niederschlags darauf hin, daß er mehr als eins jener drei Metalle enthält, oder ist man überhaupt über seine Natur in Zweifel, so filtrirt man ihn ab, süßt ihn aus, und behandelt ihn folgendermaßen:

aa. Man trocknet einen Theil, und prüft ihn, wenn dies nach dem Vorhergehenden überhaupt geschehen darf, auf Arsenik. (S. 62.)

bb. Man erhitzt einen gleichfalls getrockneten Theil in einer offenen Glasröhre beim Luftzutritt. Schwefelzinn giebt Schwefel ab, und verwandelt sich bald in weiße unschmelzbare Zinnsäure. Schwefelantimon verliert gleichfalls Schwefel, giebt ein weißes Sublimat, und schmilzt zu einer schwarzen Masse, die mit einem braunrothen Rande umgeben ist.

cc. Bei Abwesenheit von Arsenik trennt man Zinn und Antimon auch auf folgende Art:

Man löst den noch feuchten Niederschlag durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure auf, verdampft die Auflösung, bis der größte Theil der freien Säure entfernt ist, und verdünnt den Rest mit einer hinreichenden Menge Wasser. Dadurch wird Antimon als basisches Chlorid gefällt, und das Zinn kann, nachdem jenes durchs Filtrum abgeschieden worden, durch Schwefelwasserstoff gefunden werden. Oder: Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, der man eine sehr kleine Menge chlorsaures Kali hinzufügt, verdünnt, filtrirt, übersättigt mit einer concentrirten Auflösung von Natronhydrat, und fügt einige Tropfen Alkohol hinzu. Dadurch schlägt sich das Antimon als antimonsaures Natron nieder. Man filtrirt es ab, prüft das Filtrat durch ein wenig Alkohol auf einen Rückhalt an diesem Salz, übersättigt jenes mit Chlorwasserstoffsäure und setzt Schwefelwasserstoff hinzu. Dadurch fällt Zinnsulfid nieder, dessen Farbe und Verhalten vor dem Löthrohr zur Bestätigung die-

nen. Der Niederschlag von antimonsaurem Natron wird zum Theil, mit Soda gemengt, gleichfalls vor dem Löthrohr, zum Theil, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Wasser und mit Schwefelwasserstoff als Antimonverbindung erkannt.

Anmerkung. Um zu erfahren, ob das Zinn in der zu untersuchenden Substanz als Oxydul oder als Oxyd (Säure) vorhanden ist (wiewohl auflösliche Zinnoxidverbindungen im festen Zustande höchst selten vorkommen möchten), wird ein Theil der reinen Auflösung von jener mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberchlorid versetzt, wodurch, insbesondere beim Erhitzen, eine schwarze oder graue Fällung von metallischem Silber oder Quecksilber erfolgt. Auch Goldchlorid pflegt man zuweilen anzuwenden.

b. Die bei der Digestion mit Ammoniumsulfhydrat zurückgebliebenen basischen Schwefelmetalle erhitzt man mit mäßig concentrirter Salpetersäure bis zum Kochen. Dabei lösen sie sich entweder vollständig auf, während Schwefel sich in Gestalt einer in der heißen Flüssigkeit schwimmenden zusammenhängenden gelben Masse abscheidet, oder es bleibt ein pulveriger schwarzer oder weißer oder gelblicher Rückstand, der sich schnell zu Boden setzt, und im ersten Fall Quecksilber, im zweiten Quecksilber oder schwefelsaures Bleioxyd enthalten kann. Er wird zurückgelegt.

Anmerkung. Hatte man Antimon gefunden, so bleibt, wenn dasselbe vom Ammoniumsulfhydrat nicht vollständig ausgezogen wurde, bei der Behandlung mit Salpetersäure etwas antimonige Säure ungelöst.

Die Flüssigkeit wird mit etwas Wasser verdünnt und filtrirt. Sie kann Kupfer, Silber, Blei, Wismuth und Cadmium enthalten. Ehe man sie darauf prüft, erinnere man sich, welche von diesen Metallen, den bisher beobachteten Erscheinungen zufolge, nicht vorhanden sein können. Hatte sich die zu untersuchende Substanz vollständig in Wasser aufgelöst, so kann sie kein Wismuth enthalten. War durch Chlorwasserstoffsäure vor dem Hindurchleiten des Schwefelwasserstoffs kein Niederschlag entstanden, so kann kein Silber zugegen sein. Waren die in Salpetersäure auf-

gelösten Schwefelmetalle von rein schwarzer Farbe, so ist das Vorhandensein des Kadmiums wenig wahrscheinlich. Demgemäfs übergeht man in solchen Fällen diejenigen Proben in der nachfolgenden Untersuchung, welche auf solche Art unnütz sein würden.

- c. Die salpetersaure Auflösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure; ein Niederschlag zeigt Bleioxyd an. Man schlägt es vollständig nieder und filtrirt.

Anmerkung. Bei geringen Mengen Blei erzeugt Schwefelsäure keine Fällung. Es wird dann nach Zusatz der Schwefelsäure durch Verdampfen die Salpetersäure verflüchtigt, und der Rest mit Wasser aufgelöst, wobei schwefelsaures Bleioxyd unaufgelöst bleibt.

- d. Das Filtrat versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Silber gefällt wird. Es wird ebenfalls vollkommen ausgefällt und abfiltrirt.

- e. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak. Dadurch fällt Wismuthoxyd nieder; man filtrirt es ab, löst es in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit vielem Wasser, um sich mit Sicherheit von seiner Gegenwart zu überzeugen.

- f. Die ammoniakalische Flüssigkeit ist blau gefärbt, wenn Kupfer vorhanden ist. Ist dies der Fall, so übersättigt man sie ganz schwach mit Chlorwasserstoffsäure und sodann mit kohlensaurem Ammoniak. Entsteht dadurch ein weißer Niederschlag, so ist Kadmium vorhanden. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus, und prüft ihn entweder, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser, oder durch Reduktion vor dem Löthrohr.

- g. Ist die ammoniakalische Flüssigkeit dagegen farblos, also kein Kupfer zugegen, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und prüft mit Schwefelwasserstoffwasser auf Kadmium.

Anmerkung. Bringt Schwefelwasserstoffwasser nur eine schwache bräunliche Färbung hervor, so rührt dieselbe in der Regel noch von einer Spur Blei her. Erfolgt hingegen ein einigermaßen beträchtlicher Niederschlag, so muß derselbe abfiltrirt und nach h. auf Quecksilber geprüft werden. (Schwefelquecksilber ist zwar in reiner Salpetersäure unauflöslich, sollte also in dieser Auflösung nicht vorhanden sein. Wenn man indessen die durch Schwefelwasserstoffgas gefällten Schwefelmetalle nicht vollständig auswäscht,

so bleibt etwas Chlorwasserstoffsäure dabei, welche die Auflösung von Quecksilber zur Folge haben kann.)

h. Der in b. auf dem Filtrum gebliebene pulverförmige schwarze oder weiße in Salpetersäure unlösliche Rückstand wird getrocknet, mit trockenem kohlensaurem Natron gemengt, und in einer unten verschlossenen Glasröhre stark erhitzt. Ist Quecksilber zugegen, so bilden selbst die kleinsten Mengen ein mit der Loupe deutlich erkennbares Sublimat von Quecksilberkugeln, besonders wenn man das Glas an dieser Stelle mit einem harten Körper reibt. Diese Probe auf Quecksilber ist die einzige zuverlässige.

Anmerkung. Auf welcher Oxydationsstufe das Quecksilber sich in der Substanz befindet, ergiebt sich bei Abwesenheit von Silber (und Antimon) leicht aus dem Verhalten der Auflösung zu Chlorwasserstoffsäure. Sind aber jene Metalle, oder ist eins von ihnen zugegen, so fällt man eine kleine Menge der ursprünglichen Auflösung mit jener Säure, filtrirt, und behandelt den Niederschlag auf dem Filtrum mit Ammoniak, wobei er sich schwärzen wird, wenn Quecksilberoxydul vorhanden ist.

II. Das Filtrat von dem in der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlage übersättigt man mit Ammoniak, und fügt die nöthige Menge Ammoniumsulfhydrat hinzu. Dadurch werden Zink, Mangan, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt und Thonerde gefällt. Man digerirt das Ganze und filtrirt sodann. Das Filtrat stellt man zur Untersuchung nach III. zur Seite. War durch jene Reagentien nur eine grüne Färbung entstanden, welche bei der Digestion einen geringen schwarzen abzufiltrirenden Niederschlag liefert, so hat man es mit einer nicht weiter zu verfolgenden Spur Eisen zu thun.

Der Niederschlag kann entweder hellgefärbt (weiß) sein, und dann enthält er nur Zink, Mangan und Thonerde; oder er ist dunkel; dann kann er diese und die übrigen genannten Stoffe enthalten.

Man übergießt ihn auf dem Filtrum mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Verliert er dabei seine schwarze Farbe leicht und vollständig, so war kein Nickel und Kobalt zugegen. In diesem Fall durchbohrt man

das Filtrum und erhitzt die Flüssigkeit so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. War der Niederschlag dunkel gefärbt, so fügt man jetzt einige Tropfen concentrirter Salpetersäure hinzu und läßt das Ganze etwas aufkochen.

Anmerkung. Der Zusatz von Salpetersäure dient, um das Eisen, welches im Sulfuret stets dem Oxydul entspricht, in Oxyd (Chlorid) zu verwandeln, deshalb unterbleibt auch diese Operation, wenn man durch Ammoniumsulfhydrat einen weissen Niederschlag erhalten hat.

1. Die durch Chlorwasserstoffsäure allein, oder mit einem Zusatz von Salpetersäure erhaltene Auflösung verdampft man bis zu einem geringen Rückstande, um den Ueberschuß der Säure zu entfernen, verdünnt mit ein wenig Wasser und filtrirt sie. Alsdann macht man folgende Versuche, indem man, wenn der Niederschlag hellgefärbt war, natürlich die Proben auf Eisen, Nickel und Kobalt übergeht.

a. Man übersättigt sie mit einer concentrirten Auflösung von Kali und kocht das Ganze einigemal auf. Hierdurch fallen Eisen-, Chromoxyd und Manganoxydul nieder, während Zinkoxyd und Thonerde sich auflösen. Man filtrirt den Niederschlag ab, und prüft ihn folgendermaßen:

aa. Einen kleinen Theil schmilzt man mit Soda und Salpeter (S. 32) zur Prüfung auf Mangan.

bb. Einen zweiten grösseren Theil trocknet man, und schmilzt ihn mit Salpeter, zieht die Masse mit Wasser aus, und findet in der gelben Flüssigkeit die Gegenwart des Chroms nach S. 42.

Anmerkung 1. Die Prüfung auf Chrom fällt fort, wenn die ursprüngliche Auflösung der zu untersuchenden Substanz weder gelb oder roth noch grün gefärbt war.

Anmerkung 2. Ist wenig Zink vorhanden, und hat man nicht hinreichend Kali angewandt, so bleibt dasselbe fast ganz im Rückstande, und kann leicht übersehen werden.

cc. Die Gegenwart des Eisens ergiebt sich bei Abwesenheit von Nickel und Kobalt schon aus der schwarzen Farbe des durch Ammoniumsulfhydrat erhaltenen Niederschlags und seinem Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure. Ist weder Chrom noch Mangan vor-

handen, so ist der Kali-Niederschlag braun, löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit gelber Farbe auf, und diese Auflösung zeigt dann die S. 36 angeführten Reaktionen. Kleine Mengen Mangan sind hierbei von keinem Einfluß, nur wird der Kali-Niederschlag dann an der Luft braunschwarz. Ist die Menge des Mangans größer, so löst man diesen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, fügt Chlorammonium hinzu, und übersättigt mit Ammoniak; das niederfallende Eisenoxyd enthält dann nur wenig Mangan, und kann, wie vorher, geprüft werden. — Um bei Gegenwart von Chrom das Eisen zu finden, dient am besten die in bb. mit Wasser ausgezogene Masse, welche aus Eisenoxyd (Manganoxyd) besteht, und sich in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöst.

Anmerkung 1. Die Oxydationsstufe des Eisens muß in der ursprünglichen Auflösung der Substanz nach S. 38 untersucht werden.

Anmerkung 2. Enthält die Substanz viel Weinsteinsäure, so kann der Fall eintreten, daß die Auflösung der (nicht ausgewaschenen) Schwefelmetalle durch Kali nicht oder unvollständig gefällt wird. In solchem Fall würde die Flüssigkeit abgedampft, und der Rest bis zur Zerstörung jener Säure erhitzt werden müssen, worauf man ihn von Neuem in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und mittelst Kali fällt.

b. Die von dem durch Kali entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, oder, wenn die durch jenes Reagens anfänglich hervorgebrachte Fällung sich nachher wieder aufgelöst hatte und folglich die vorhergenannten Metalle nicht vorhanden waren, diese alkalische Auflösung theilt man in zwei Theile; den einen versetzt man mit Chlorammonium in hinreichender Menge, und erhitzt nöthigenfalls das Ganze; ein Niederschlag beweist die Gegenwart der Thonerde. Zu dem anderen setzt man einige Tropfen Ammoniumsulfhydrat; eine weiße Fällung rührt von Zinkoxyd her.

2. Bleibt beim Auflösen der Schwefelmetalle in Chlorwasserstoffsäure ein schwarzer Rückstand von Schwefelnickel und Schwefelkobalt, so wird derselbe abfiltrirt, das Filtrat aber, wie angegeben, gekocht, nöthigen-

falls oxydirt und nach 1. untersucht. Von jenem Rückstand wird eine kleine Menge mit Borax vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme untersucht. Erhält man dadurch nur die Reaktion des Nickels, so löst man zur Bestätigung den Rest in Salpetersäure auf, wodurch eine grüne Auflösung entstehen muß, die man nach S. 39 mit Kali und Ammoniak prüft. Erhält man aber vor dem Löthrohr die Reaktion des Kobalts, so kann auch Nickel vorhanden sein, dessen Nachweis, wenn seine Menge gering ist, große Schwierigkeiten hat.

Man löst die Schwefelmetalle in Salpetersäure auf, verdampft die freie Säure, verdünnt mit Wasser und übersättigt die Auflösung mit Cyankalium, so daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst und die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Man erhitzt sie hierauf zum Kochen, worin man sie einige Zeit erhält, verdünnt sie dann mit Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure im schwachen Ueberschuß hinzu. Zeigt sich sogleich (oder nach einigem Stehen) ein grünlicher Niederschlag, so ist Nickel vorhanden.

III. Die durch Ammoniumsulfhydrat von den Metallen und der Thonerde befreite Flüssigkeit, welche nur noch die übrigen Erden und die Alkalien enthält, übersättigt man ganz schwach mit Chlorwasserstoffsäure und kocht sie in einem Schälchen bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs. Den ausgeschiedenen Schwefel filtrirt man ab.

Anmerkung. Enthält die Substanz ein alkalisches Doppelcyanür von Eisen, so färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen gewöhnlich blau, und setzt einen grünen Niederschlag ab, weil das Eisen, welches in solchen Verbindungen weder durch Alkalien noch durch Schwefelwasserstoff angezeigt wird, noch darin enthalten ist. Man filtrirt das Ausgeschiedene ab, verfährt aber wie in jedem anderen Fall. Diese Erscheinung kann jedoch im Allgemeinen nur bei Abwesenheit aller anderen Metalle eintreten, weil deren Salze sich mit dem Doppelcyanür zersetzen, und eine unlösliche Verbindung entstanden sein würde.

Von der filtrirten Flüssigkeit versetzt man einen Theil mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuß und fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu. Entsteht

dadurch kein Niederschlag, so sind Baryt, Strontian und Kalk nicht vorhanden. Man prüft dann denselben Theil nach b. auf Magnesia, den Rest hingegen nach IV. auf Alkalien. Entsteht aber durch jenes Reagens eine Fällung, so fügt man diese Probe zum Rest der Flüssigkeit, fällt das Ganze mit kohlensaurem Ammoniak, dem man einige Tropfen Ammoniak hinzufügt, und filtrirt den Niederschlag ab.

a. Man übergießt ihn auf dem Filtrum mit etwas Wasser und setzt tropfenweise Chlorwasserstoffsäure bis zur Auflösung hinzu. Diese Flüssigkeit dampft man vorsichtig bis zur Trockne ab, um die freie Säure zu entfernen, löst den Rückstand in so viel Wasser, daß eine mäßig concentrirte Auflösung entsteht, und unterwirft dieselbe folgenden Versuchen:

aa. Ein wenig derselben setzt man zu einer gesättigten und klaren Auflösung von schwefelsaurem Kalk. Entsteht dadurch auch nach längerer Zeit keine Trübung, so ist von jenen Erden nur Kalk vorhanden. Entsteht aber eine Trübung, so können alle drei Erden zugegen sein. In diesem Fall fügt man:

bb. Zu etwa einem Drittel der chlorwasserstoffsäuren Auflösung so lange verdünnte Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt das Ganze etwas, und filtrirt es, wo möglich nach längerem Stehen. Das Filtrat prüft man mittelst Ammoniak und Oxalsäure auf Kalk.

Anmerkung. Diese letztere Probe ist nicht ganz scharf, insofern schwefelsaurer Strontian sich nicht bis auf die letzte Spur niederschlägt, so daß Oxalsäure dann, selbst bei Abwesenheit von Kalk, wenigstens eine Trübung hervorbringt. Längeres Stehenlassen vor dem Filtriren, so wie die Abwesenheit freier Chlorwasserstoffsäure sind nothwendige Bedingungen. Schwefelsaure Salze, z. B. schwefelsaures Natron, fällen zwar den Strontian in solchen Fällen schneller, jedoch auch nicht ganz vollständig.

cc. Den Rest der chlorwasserstoffsäuren Auflösung vermischt man mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch kein Niederschlag, während zugleich schwefelsaurer Kalk in aa. eine Trübung ge-

geben hatte, so ist kein Baryt, sondern nur Strontian vorhanden. Entsteht jedoch ein Niederschlag, so ist Baryt zugegen. Man filtrirt ihn nach längerem Stehen ab, und fällt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird abfiltrirt.

α . Hatte man keinen Kalk gefunden, so löst man ihn in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf, und überzeugt sich durch die Färbung der Alkoholflamme von der Gegenwart des Strontians.

β . Ist hingegen auch Kalk vorhanden, so löst man ihn in ein wenig verdünnter Salpetersäure auf, verdampft zur Trockne und schüttelt den Rückstand anhaltend mit starkem Alkohol, welcher den salpetersauren Kalk auflöst, während das Strontiansalz zurückbleibt. Bleibt ein solcher Rückstand, so wird er mittelst der Alkoholflamme, oder, in wenig Wasser aufgelöst, mittelst schwefelsaurem Kalk genauer auf Strontian geprüft.

Anmerkung. Trotz dieses umständlichen Verfahrens ist die Trennung der drei alkalischen Erden, wenn sie gleichzeitig vorhanden sind, doch nicht vollkommen. Denn selbst Kieselfluorwasserstoffsäure pflegt eine geringe Menge Baryt ungefällt zu lassen, welche später, in salpetersaures Salz verwandelt, gldichfalls vom Alkohol nicht aufgelöst, wohl aber von schwefelsaurem Kalk angezeigt wird. Daher ist die Menge des Rückstandes und die Probe mittelst der Alkoholflamme noch am entscheidendsten.

Anstatt nach β . zu verfahren, kann man auch den gesamten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auflösen, die Auflösung vorsichtig zur Trockne abdampfen, und den Rückstand zu einer concentrirten neutralen Flüssigkeit auflösen. Durch einen Zusatz von Kaliumeisencyanür fällt man den Kalk. Setzt man dann zu dem Filtrat Schwefelsäure und etwas Alkohol, so schlägt sich schwefelsaurer Strontian nieder, den man nach S. 115 untersuchen kann.

b. Die von den kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit oder die, in welcher kohlensaures Ammoniak keinen Niederschlag hervorbrachte, wird nun zu einem klei-

nen Theile (damit das Uebrige nach IV. auf Alkalien geprüft werden kann), mit phosphorsaurem Natron versetzt, und stark geschüttelt oder hingestellt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist Magnesia zugegen.

Anmerkung. Man darf jedoch diese Probe nicht für richtig halten, wenn man nicht von der vorgängigen vollkommenen Abscheidung der alkalischen Erden überzeugt ist, wovon man sich leicht in einem anderen Theile der Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Oxalsäure überzeugt. Diese Vorsicht ist um so nöthiger, als man es nicht selten mit Spuren jener Erden, insbesondere des Kalks, zu thun hat, welche nicht durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden, besonders wenn die Flüssigkeit viel Ammoniaksalze enthält. In diesem Fall ist die Abscheidung durch Schwefelsäure und Oxalsäure nothwendig.

IV. Der Theil der von den alkalischen Erden befreiten Flüssigkeit, welcher nicht auf Magnesia geprüft wurde, wird, er mag die letztere enthalten oder nicht, zur Trockne verdampft, und der Rest so lange erhitzt, bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind.

Hierbei achtet man auf seine Färbung, insofern bei Gegenwart organischer Säuren eine Schwärzung, bei der von Cyaneisen eine Abscheidung von rothem Eisenoxyd eintritt.

Nach dem Erhalten prüft man entweder einen kleinen Theil vor dem Löthrohr, oder man übergießt ihn mit Alkohol, erhitzt diesen zum Kochen und zündet ihn an. Eine deutlich gelbe Färbung der Flamme beweist in beiden Fällen die Gegenwart des Natrons.

Hierauf löst man ihn in so wenig Wasser auf, daß eine concentrirte Auflösung entsteht, und prüft diese mittelst Weinsteinsäure oder zweifach weinsteinsau-rem Natron auf Kali.

Löst er sich in Wasser nicht vollständig auf, so filtrirt man die Flüssigkeit, mit der man jene Probe anstellt, ab, und löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf. Hätte man Grund, mehrere Metalle darin zu erwarten, welche, an Cyan gebunden, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wurden, und jetzt durch das Erhitzen in Oxyde verwandelt sind, so verfährt man mit der Auflösung im Allgemeinen nach II., indem man

aber nur auf Eisen, Mangan und Kobalt zu prüfen braucht. Außerdem hätte man auf Thonerde zu untersuchen, wenn Weinsteinsäure zugegen ist.

Während auf diese Art sämtliche Basen gefunden sind, bleibt noch übrig, auf Ammoniak zu prüfen. Man übergießt zu dem Ende etwas von der zu untersuchenden Substanz im festen Zustande (Flüssigkeiten müssen bis fast zur Trockne abgedampft werden) mit Kali, worauf sich das Ammoniak durch den Geruch zu erkennen giebt.

B. Auffindung der Säuren.

Schon bei Gelegenheit der einfachen auflöslichen Verbindungen (S. 104) wurde bemerkt, daß die Natur der gefundenen Basis schon einen sicheren Schluß auf die Natur der Säure gestatte, indem nur eine solche vorhanden sein könne, welche mit jener Basis eine auflösliche Verbindung bildet. Aehnlich verhält es sich hier, wo die allgemeine Regel gilt: In Gemischen auflöslicher Verbindungen kann keine Säure enthalten sein, welche mit irgend einer der gefundenen Basen eine in Wasser unlösliche Verbindung bilden würde.

Hatte man also ein oder mehrere Metalloxyde oder Erden gefunden, so schliessen diese die Gegenwart der Kohlensäure, Phosphorsäure, Arsenik- und arsenigen Säure, und in vielen Fällen auch der Oxalsäure, Borsäure, Weinsteinsäure, Chromsäure, des Schwefels, der Jod- und Cyanwasserstoffsäure aus. Natürlich finden aber Ausnahmen statt, wie dies auch schon früher bemerkt wurde, wiewohl sie sich nicht auf Kohlensäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und den Schwefel (letzteren bei Anwesenheit von Metallen) erstrecken. So kann z. B., wenn man Eisenoxyd oder Thonerde allein oder neben Alkalien gefunden hätte, sehr wohl Oxalsäure oder Weinsteinsäure vorhanden sein. Während einfache Salze einer solchen Säure unlöslich sind, so sind oft die Doppelsalze derselben Säure auflöslich. (Oxalsaures Kupferoxyd ist unauflöslich, oxalsaures Kupferoxyd-Kaliauflöslich.)

Hatte man Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Baryt, Strontian oder Kalk (letzteren in leichtlöslichen Sub-

stanzen) gefunden, so ist die Abwesenheit der Schwefelsäure erwiesen.

Ist Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd (letzteres in leichtlöslichen Verbindungen) zugegen, so fehlen Chlor-Brom-Jod- und Cyanwasserstoffsäure.

Nur wenn die Basen allein in Alkalien bestehen, so hat man auf alle Säuren Rücksicht zu nehmen.

Die nachfolgende Anleitung findet nur in diesem letzten Fall eine vollständige Anwendung; in allen übrigen Fällen übergeht man diejenigen Rubriken, welche eine Säure betreffen, die, der Natur der gefundenen Basen zufolge, nicht gut vorhanden sein kann.

Man löst einen Theil des für die Auffindung der Säuren überhaupt bestimmten Ganzen in Wasser auf, oder man nimmt, wenn man aus einem Gemenge alles Auflösliche durch Wasser ausgezogen hat, einen Theil dieses Auszuges, und stellt damit folgende Versuche an:

1. Zu einem Theil der Auflösung setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure und erhitzt das Ganze, wobei folgende Erscheinungen eintreten können:

a. Entwicklung eines geruchlosen Gases unter Aufbrausen. Gegenwart von Kohlensäure. Sie kann nach dem Früheren nur bei Abwesenheit sämtlicher Erden und Metalloxyde zugegen sein.

b. Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Zeigt das Vorhandensein eines Schwefelmetalls oder Schwefelsalzes an. Schließt sämtliche Metalle so wie die Gegenwart von Thonerde aus.

c. Entwicklung von Chlor. Kann von Chromsäure oder Salpetersäure herrühren. Im ersten Fall muß die Auflösung gelb oder roth gefärbt sein; auch ist diese Säure schon bei Gelegenheit der Basen gefunden worden. Im letzteren müssen sich gleichzeitig gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure zeigen.

d. Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure. Zeigt das Vorhandensein eines Cyanürs an, welches ein einfaches (Cyankalium, Cyanquecksilber) oder ein Doppelsalz (eine Verbindung von Cyankalium mit Cyansilber, Cyanquecksilber, Cyanzink u. s. w.) sein kann.

2. Zu einem neuen Theil setzt man so lange Chlorbaryum hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Alsdann versetzt man das Ganze mit etwas Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch keine vollständige Auflösung, sondern bleibt das Ganze oder ein Theil ungelöst, so ist Schwefelsäure vorhanden. Löst sich Alles klar auf, so ist Phosphorsäure, Arsenik- und arsenige Säure, Chromsäure, Oxalsäure (Borsäure und Weinsteinsäure) zugegen, welche natürlich auch im ersten Fall neben Schwefelsäure da sein können. Ist Schwefelsäure vorhanden, so filtrirt man den schwefelsauren Baryt ab, und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so deutet dies auf die Gegenwart von Phosphorsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Arsenik- und arseniger Säure.

Diese Säuren findet man folgendermassen:

a. Zu einem neuen Theil der ursprünglichen Auflösung setzt man schwefelsauren Kalk, und fügt dem entstandenen Niederschlage Essigsäure hinzu. Bleibt etwas ungelöst, so ist Oxalsäure vorhanden. (Man überzeugt sich weiter von ihrer Gegenwart durch das Verhalten der Substanz in der Hitze, wenn nämlich keine organische Säure gleichzeitig vorhanden ist.)

b. Die Säuren des Arseniks und Chroms sind eigentlich schon früher aufgefunden worden. Arseniksäure und arsenige Säure kann man, wenn nämlich die meisten der durch Silbersalze fällbaren Säuren nicht zugegen sind, durch salpetersaures Silberoxyd unterscheiden (S. 63. 64). Die Chromsäure ergiebt sich aus der Farbe der Substanz und ihrer Auflösung, aus dem Verhalten in l. c., so wie aus dem zu Chlorwasserstoffsäure und Alkohol (S. 42). Daß diese Säuren in der Regel nur gleichzeitig neben Alkalien vorhanden sind, wurde schon angeführt.

c. Die Auffindung der Phosphorsäure erfordert oft mehrere Versuche:

aa. Hat man es nicht mit den Säuren des Arseniks und Chroms gleichzeitig zu thun, so setzt man zu einem neuen Theil salpetersaures Silberoxyd, so lange

etwas niederfällt, und sodann einige Tropfen verdünnter Salpetersäure. Das dabei ungelöst Bleibende (welches Chlor- oder Cyansilber sein kann, und zur späteren Untersuchung zurückgelegt wird) filtrirt man ab, und neutralisirt das Filtrat ganz genau mit Ammoniak. Ein gelber Niederschlag zeigt alsdann Phosphorsäure an.

bb. Sind aber die Säuren des Arseniks oder Chroms gleichzeitig vorhanden, so wird ein neuer Theil der Auflösung mit verdünnter Salpetersäure sauer gemacht, und hinreichend lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch das Arsenik gefällt und die Chromsäure unter Absatz von Schwefel in Chromoxyd verwandelt wird. Man filtrirt, und digerirt das Filtrat längere Zeit, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen. Darauf setzt man salpetersaures Silberoxyd hinzu, filtrirt nöthigenfalls, und neutralisirt, wie vorher, mit Ammoniak.

Bei Abwesenheit der Arseniksäure findet man die Phosphorsäure auch durch ein Magnesiasalz.

3. Zu einem neuen Theil der Auflösung fügt man salpetersaures Silberoxyd und setzt dem erhaltenen Niederschlage etwas verdünnte Salpetersäure hinzu. Hierdurch löst sich alles auf, bis auf Chlor-, Cyan- und Schwefelsilber. (Letzteres sieht schwarz aus, und kann natürlich nur aus Substanzen gefällt werden, die von Basen einzig und allein Alkalien oder alkalische Erden enthalten.) Ist der Niederschlag rein weiß, so ist nur Chlor oder Cyan vorhanden. Ist die Reaktion 1. d. nicht eingetreten, so fehlt letzteres, und der Niederschlag besteht nur aus Chlorsilber. Ist aber zugleich ein Cyanmetall vorhanden, so ist der Nachweis des Chlors oft sehr schwierig. Ein neuer Theil der Auflösung der ursprünglichen Substanz wird dann entweder mit Borax versetzt, abgedampft und erhitzt (nicht geschmolzen), wobei Cyanwasserstoffsäure entweicht, so daß das Chlor nun durch Silberauflösung (und Salpetersäure) sich finden läßt, oder sie wird (wenn das Cyan in Form eines

Doppelcyanürs vorhanden ist) mit der chlorfreien Auflösung eines Metallsalzes (z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd) bis zur Ausfällung des Cyans versetzt, und dann auf Chlor geprüft.

Anmerkung 1. Zuweilen giebt salpetersaures Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, der durch Zusatz von Salpetersäure wieder verschwindet. Er besteht aus metallischem Silber, und bildet sich bei Gegenwart reducirender Körper, z. B. der Salze von Zinn- und Eisenoxydul.

Anmerkung 2. Enthält die Substanz ein Doppelcyanür, so fällt durch salpetersaures Silberoxyd nicht Cyansilber, sondern eine Verbindung desselben mit dem metallischen Cyanür, welche andere Eigenschaften als jenes besitzt. So ist z. B. der weißse Niederschlag, den das Silbersalz mit Kaliumeisencyanür liefert, Silbereisencyanür, und in Ammoniak nicht löslich.

4. Einen festen Theil der Substanz oder des zur Trockne verdampften wässerigen Auszugs prüft man mit Schwefelsäure und Alkohol nach S. 74 auf Borsäure.
5. Einen anderen Theil von gleicher Beschaffenheit prüft man mittelst Kupfer und Schwefelsäure nach S. 65 auf Salpetersäure.
6. Einen neuen Theil der Substanz erhitzt man in einer offenen Glasröhre. Dabei ergiebt sich: a. die Gegenwart von Wasser, und b. durch eine Schwärzung und Gasentwicklung (Geruch u. s. w.) die Gegenwart des Essigsäure und Weinsteinsäure. (Bei Gegenwart salpetersaurer Salze kann eine plötzliche Verbrennung der Kohle unter Detonation entstehen.) Essigsäure findet man durch den Geruch theils beim Erhitzen der festen Verbindung, theils bei dem ihrer concentrirten Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure (S. 81). Weinsteinsäure ergiebt sich, im Fall sie frei vorhanden ist, aus ihrem Verhalten zu Kali; wenn sie an Kali gebunden ist, aus dem Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure (S. 80).

II. Abtheilung. Analyse der in Wasser unlöslichen, in Säuren dagegen auflöslichen Substanzen.

Hat sich die zu untersuchende Substanz als unauflöslich in Wasser erwiesen, d. h. eine kleine Quantität, mit Was-

ser nach S. 117 behandelt, an dieses nichts Wesentliches abgetreten (Spuren aufgelöster Stoffe kommen nicht in Betracht), oder hat man aus einer Substanz alles in Wasser Lösliche ausgezogen, so behandelt man sie mit einer Säure.

Hierzu wählt man stets am zweckmässigsten zuerst Chlorwasserstoffsäure, welche die große Mehrzahl der hierher gehörigen Verbindungen auflöst. Da es indessen für die Erkennung der Bestandtheile von großer Wichtigkeit ist, das Verhalten der Substanz zu den verschiedenen Säuren zu untersuchen, so prüft man vorläufig an kleinen Quantitäten dieses Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in folgender Art, um danach die Behandlung des Ganzen einrichten zu können:

a. Eine kleine Menge erhitzt man mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure bis zum Kochen (bei gefärbten Substanzen, wie Schwefelmetallen, kocht man einige Zeit), und verdünnt alsdann mit Wasser. Entsteht dadurch eine vollständige Auflösung, so behandelt man eine größere Menge der Substanz zur Auffindung der Basen u. s. w. mit dieser Säure. Entsteht keine vollkommene Auflösung, oder erfolgt überhaupt kein Angriff, so behandelt man

b. eine andere kleine Menge in ganz gleicher Art, mit concentrirter Salpetersäure. Zeigt sich diese als ein vollständiges Auflösungsmittel, so bleibt man bei ihr zur Auflösung einer größeren Menge stehen.

Wird die Substanz von dieser Säure eben so wenig wie von Chlorwasserstoffsäure angegriffen, so gehört sie der Abtheilung III. an.

Ist die Wirkung der Salpetersäure nicht vollständiger, als die der Chlorwasserstoffsäure, so wendet man zweckmässig die letztere zur Auflösung des größeren für die Entdeckung der Basen bestimmten Theils an, besonders wenn die Substanz eine weiße Farbe besitzt. Nur wenn man es mit Schwefelmetallen zu thun hat, ist die Anwendung der Salpetersäure in den meisten Fällen vorzuziehen. In diesem Fall kann man sich auch oft mit Vortheil des Königswassers bedienen, wodurch aber auch mehrere der in der

Abtheilung III. stehenden Verbindungen aufgelöst werden würden.

Aus dem verschiedenen Verhalten zu den einzelnen Säuren ergeben sich manche Schlüsse auf die Natur der vorhandenen Stoffe. Ist z. B. eine Substanz in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, so beweist dies die Abwesenheit der Silbers, des Quecksilberoxyduls, größerer Mengen Blei, der antimonigen und Antimonsäure, worauf man mithin im Laufe der Untersuchung gehörige Rücksicht zu nehmen hat.

Ist eine Substanz nicht in Chlorwasserstoffsäure, wohl aber in Salpetersäure vollkommen auflöslich, so wird dadurch die Gegenwart von Silber, Quecksilberoxydul (nicht des Chlorürs) und Blei sehr wahrscheinlich, weil jene Säure für die meisten Salze dieser Metalle das beste Auflösungsmittel ist. Ein solches ist sie gleichfalls für alle Schwefelmetalle, welche nicht schon durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, wogegen sie Schwefelblei, Schwefelzinn, Schwefelantimon wohl oxydirt, aber nicht vollkommen auflöst. Bei dieser Gelegenheit beachte man überhaupt das, was über das Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren S. 90 gesagt ist.

Anmerkung. Bei der Auflösung von Schwefelmetallen in Salpetersäure scheidet sich Schwefel ab, der als solcher leicht zu erkennen ist.

Nach den vorher angeführten vorläufigen Proben hat man nun entweder:

eine chlorwasserstoffsäure Auflösung, wenn nämlich a. die Substanz in dieser Säure vollkommen löslich ist, oder b. wenn sie zwar darin nicht vollkommen sich auflöst, aber auch von Salpetersäure nicht vollständig aufgelöst wird; oder

eine salpetersäure Auflösung, wenn nämlich a. die Substanz nur in dieser Säure, nicht in Chlorwasserstoffsäure sich vollständig auflöst, oder b. wenn sie zwar von jeder einzeln nicht vollkommen aufgelöst wird, aber wegen ihrer Farbe und aus anderen Gründen Schwefelmetalle darin vermuthet werden.

In den Fällen unvollständiger Auflösung wird also eine grössere Quantität der Substanz mit der Säure in ähnlicher Art wie bei der vorläufigen Probe behandelt; nach hinrei-

chender Einwirkung verdünnt man mit Wasser, filtrirt, und wäscht den Rückstand aus, den man zur Untersuchung nach III. aufbewahrt.

Anmerkung. Wie groß die Quantität der Säure sein müsse, und wie lange die Einwirkung durch Erwärmen (Kochen) fortzusetzen sei, darüber lassen sich keine speciellen Regeln aufstellen, weil die Löslichkeit der Körper eine sehr verschiedene ist. Uebung und genaue Beachtung aller während des Einwirkens der Säure sich zeigenden Erscheinungen bestimmen hier Maß und Zeit.

Bei der Auflösung einer Substanz in Säuren kommen dieselben Erscheinungen wie bei einfachen Substanzen unter denselben Umständen in Betracht. Gasentwicklung, (Geruch und Farbe des entwickelten Gases), Farbe der Substanz und der erhaltenen Auflösung, Verhalten der letzteren beim Zusatz des Wassers sind sämmtlich genau zu beachten. Was die Deutung dieser Erscheinungen betrifft, so verweisen wir darüber auf das bei Gelegenheit einfacher Verbindungen Gesagte auf S. 108.

Die nachfolgende Anleitung bezieht sich, was die Basen betrifft, sowohl auf die chlorwasserstoffsäure als auf die salpetersäure Auflösung. Daß in der ersteren weder Silber noch Quecksilberoxydul, in der letzteren weder Kupferoxydul noch Eisenoxydul aufgesucht werden dürfen, versteht sich, nebst anderen dahin gehörigen Fällen, wohl von selbst.

A. Auffindung der Basen (der Metalle, der elektropositiven Bestandtheile überhaupt).

Der Gang der Untersuchung ist hier im Allgemeinen ganz der für die in Wasser auflöslichen Substanzen, mit einigen Modificationen.

I. Man leitet durch die saure Auflösung (auch wenn sie durch Wasser getrübt ist) einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, und unterwirft den erhaltenen Niederschlag ganz derjenigen Behandlung, welche in gleichem Falle für die Wasser löslichen Substanzen vorgeschrieben ist. (I. Abth. A. I.)

II. Das Filtrat von diesem Niederschlage übersättigt man mit Ammoniak und fügt Ammoniumsulfhydrat hinzu. Der dadurch entstehende Niederschlag erfordert

aber eine andere Untersuchung als der in auflöslichen Substanzen unter gleichen Bedingungen entstehende, weil er neben den dort angeführten Metallen (Zink, Mangan, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt) und der Thonerde auch sämtliche übrigen Erden enthalten kann, wenn dieselben nämlich an Phosphorsäure, und theilweise auch, wenn sie an Oxalsäure, Borsäure oder Weinsäure gebunden sind. (Vgl. S. 71. 77.)

Der Niederschlag wird mit der Flüssigkeit digerirt, abfiltrirt und in Chlorwasserstoffsäure, wenn es nöthig ist, mit einem Zusatz von Salpetersäure, aufgelöst, wobei dieselben Rücksichten gelten, welche für auflösliche Substanzen S. 122 angedeutet sind. (Bleibt bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ein Theil mit schwarzer Farbe unaufgelöst, so wird derselbe wie im vorigen Abschnitt auf Nickel und Kobalt untersucht.) Die erhaltene Auflösung theilt man in zwei Theile, und prüft dieselben folgendermaßen:

1. Zu dem einen Theil fügt man verdünnte Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Er rührt von Baryt oder Strontian oder von beiden her. Man filtrirt ihn ab, und zersetzt ihn durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, wie es für die Analyse von schwefelsauren Erden in der folgenden Abth. III. angegeben wird.

Zu dem Filtrat, oder zu der durch Schwefelsäure nicht getrübbten Flüssigkeit fügt man eine hinreichende Menge Alkohol; ein Niederschlag zeigt die Gegenwart des Kalks an.

2. Den zweiten Theil der Auflösung übersättigt man mit Kali, und kocht das Ganze kurze Zeit, verfährt überhaupt, wie es S. 123 a. angegeben ist, indem man auf Mangan und Chrom prüft (aa. und bb.). Die weitere Prüfung ist jedoch eine etwas andere.

Man löst den durch Kali erhaltenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, übersättigt mit Ammoniak und filtrirt ab. Dadurch werden Eisenoxyd, Manganoxydul, Chromoxyd und die phosphorsauren

Salze der alkalischen Erden abgeschieden, so daß dieser Niederschlag gleichfalls zur Prüfung auf die genannten Stoffe dienen kann. Die Flüssigkeit enthält Magnesia, den Theil nämlich, der durch Kochen mit Kali von Phosphorsäure befreit ist. Man findet sie, nach vorgängigem Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Oxalsäure, um sich von der vollständigen Abwesenheit der übrigen Erden zu überzeugen, durch phosphorsaures Natron.

Anmerkung. Kleinere Mengen von Erden findet man in dem durch Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat entstandenen Niederschlage in der Regel, wenn die zu untersuchende Substanz dieselben enthält, auch wenn keine Phosphorsäure etc. zugegen ist, weil jener Niederschlag nicht ausgewaschen wurde, und also einen Theil des Filtrats gleichsam einschließt.

Die alkalische Flüssigkeit, welche Zink und Thonerde enthalten kann, prüft man nach S. 124 b.

III. Die mit Schwefelwasserstoffgas und mit Ammoniumsulfhydrat behandelte Flüssigkeit wird ganz so untersucht, wie es nach III. für auflösliche Substanzen vorgeschrieben wurde.

IV. Was die Prüfung auf Alkalien betrifft, so fällt dieselbe allerdings fort, wenn man es nur mit Gemengen einfacher Salze zu thun hat. Allein es giebt doch nicht wenige in Wasser unlösliche Verbindungen, welche ein Alkali enthalten, daher man der Sicherheit wegen darauf prüfen kann, indem man dabei den S. 128 IV. bezeichneten Weg einschlägt. Das saure weinsteinsaure Kali gehört zu den wenigen einfachen Alkalisalzen dieser Abtheilung.

B. Auffindung der Säuren.

Schon bei dem Auflösen der Substanz in Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure hat sich die Gegenwart mehrerer Säuren u. s. w. zu erkennen gegeben. So die Kohlensäure, das Cyan durch Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure; ferner der Schwefel durch Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas oder, bei Anwendung von Salpetersäure, durch seine Abscheidung im freien Zustande. Hält man eine solche ausgeschiedene Substanz für Schwefel, so überzeugt man sich davon durch Erhitzen derselben an der Luft.

Diesen letzten Versuch (der auch mittelst des Löthrohrs ausgeführt werden kann) stellt man überhaupt an, um die Gegenwart von Schwefelmetallen zu entdecken.

Hatte sich die Substanz unter Entwicklung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist ein Superoxyd oder ein chromsaures Salz vorhanden. Zur Entdeckung sonstiger elektronegativer Bestandtheile stellt man noch folgende Versuche an:

1. Schwefelsäure (arsenige, Arsenik- und Chromsäure), Borsäure und Salpetersäure findet man wie in den in Wasser auflöslichen Substanzen.
2. Phosphorsäure. Die Methoden, diese Säuren in ihren in Wasser unauflöslichen Verbindungen nachzuweisen, sind nach der Natur der Basen verschieden.
 - a. Enthält die Substanz keine Metalloxyde, sondern nur Erden, so löst man einen Theil in verdünnter Salpetersäure auf, setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, filtrirt einen etwa entstehenden Niederschlag (von Chlor u. s. w. herrührend) ab, und neutralisirt das Filtrat ganz genau mit Ammoniak. Ein gelber Niederschlag beweist die Gegenwart der Phosphorsäure. (Bei dieser Probe sind metallische Säuren und Schwefel hinderlich, müssen daher zuvor entfernt sein).
 - b. Enthält die Substanz Metalloxyde, so verfährt man nach S. 72.
3. Oxalsäure. Man digerirt oder kocht einen Theil der festen Substanz mit einer Auflösung von Kali, Ammoniak oder kohlensaurem Natron, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure und setzt schwefelsauren Kalk hinzu.
4. Chlor. Einen neuen Theil der Substanz löst man bei möglichst gelinder Wärme in Salpetersäure auf, und setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu.
5. Fluor. Die feste Substanz wird in einem Platingefäß mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und eine Glasplatte darüber gedeckt, welche alsdann geätzt erscheint. S. 88.
6. Weinsteinsäure, Essigsäure. Ein Theil der Sub-

stanz wird stark erhitzt, wobei sich die Anwesenheit dieser organischen Säuren zu erkennen giebt. Die Weinsäure ist in solchen Fällen schwerlich auf andere Weise und ohne weitläufige Abscheidung der Basen nachzuweisen. Essigsäure, welche in unlöslichen Verbindungen höchst selten ist, findet man auf gewöhnliche Art.

III. Abtheilung. Analyse der in Wasser und in einfachen Säuren unauflöslichen Substanzen.

Hat man eine Substanz zuerst mit Wasser, sodann mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Salpetersäure von allen darin auflöslichen Bestandtheilen befreit, und es bleibt ein Rückstand (oder ist die Substanz überhaupt von Wasser und jenen Säuren für sich nicht angegriffen worden), so können noch folgende Verbindungen vorhanden sein:

Schwefelsaurer Baryt, Strontian, Kalk, schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Quecksilberoxydul.

Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür.

Fluorverbindungen, z. B. Fluorcalcium.

Metallische Doppelcyanüre (z. B. Berlinerblau), welche von einfachen Säuren schwer angegriffen werden.

Schwefelquecksilber, Zinnsulfid.

Chromoxyd, Zinnsäure, Antimonsäure und antimonsaures Antimonoxyd.

Kieselsäure.

Schwefel, Kohle.

Es ist zu bemerken, daß einige dieser Verbindungen möglicherweise erst durch Behandlung der Substanz mit einer Säure entstanden sein können, so z. B. Quecksilberchlorür, Chlorblei, Chlorsilber dadurch, daß die Substanz, welche mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, ein Blei-Silber- oder Quecksilberoxydulsalz enthielt; Zinnsäure und die Säuren des Antimons können bei der Einwirkung von Salpetersäure entstanden sein, Schwefel kann sich bei der Oxydation eines Schwefelmetalls abgeschieden haben.

Es würde wenig zweckmässig sein, hier eine Methode für die Entdeckung der sämtlichen genannten Verbindungen in einer Substanz anzugeben, da solche Rückstände in der

Regel sehr einfacher Natur sind, und die letztere häufig schon aus dem ganzen vorangegangenen Theil der Analyse oder aus der äusseren Beschaffenheit des Rückstandes zu errathen ist, so daß es nur einer kurzen Prüfung bedarf.

A. Der Rückstand ist von weißer oder gelblicher Farbe.

Er kann Metallverbindungen enthalten oder nicht. Man befeuchtet eine kleine Probe auf einer Glastafel mit einigen Tropfen Ammoniumsulfhydrat. Bleibt seine Farbe unverändert, so untersucht man ihn weiter nach 1., wird er aber dadurch geschwärzt, oder orange oder gelb gefärbt, so geht man zu 2. über.

1. Der Rückstand ist weiß oder gelblich und frei von Metallen.

Er kann eine schwefelsaure Erde, eine dahin gehörige Fluorverbindung, und Kieselsäure enthalten.

a. Man schmilzt einen Theil mit der vier- bis sechsfachen Menge kohlensauren Natrons im Platintiegel, und zieht die Masse mit Wasser aus. Den Rückstand legt man zur Untersuchung nach bb. bei Seite.

aa. Die alkalische Flüssigkeit prüft man zum Theil durch Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Chlorbaryum auf Schwefelsäure. (Ihre Gegenwart setzt immer die der Erden voraus.) Der Rest wird gleichfalls mit jener Säure übersättigt und zur Trockne verdampft. Beim Wiederauflösen in Wasser bleibt die Kieselsäure zurück.

bb. Den ausgewaschenen Rückstand löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und prüft auf Baryt, Strontian und Kalk nach den für die auflöslichen Substanzen S. 126, 127 gegebenen Regeln.

b. Man untersucht etwas von der Substanz durch Erwärmen mit Schwefelsäure im Platintiegel u. s. w. nach S. 88 auf Fluor.

c. Man erhitzt eine Probe in einer offenen Glasröhre, und findet Schwefel durch ein Sublimat und Entwicklung von schwefliger Säure.

2. Der Rückstand ist weifs oder gelblich und enthält Metalle.

Er kann alsdann aufser den vorhergenannten Substanzen noch schwefelsaures Bleioxyd und Quecksilberoxydul, die Chlorüre von Blei, Silber oder Quecksilber, Zinnsäure und die Säuren des Antimons enthalten.

a. Man übergiefst eine kleine Probe mit Kali; schwärzt sie sich, so ist Quecksilberchlorür oder schwefelsaures Quecksilberoxydul vorhanden. Durch die Reduktionsprobe mit kohlensaurem Natron findet man alsdann mit Sicherheit die Gegenwart des Quecksilbers.

b. Man schmilzt einen andern Theil, wie vorher, mit kohlensaurem Natron.

aa. Von der alkalischen Flüssigkeit prüft man einen Theil wie vorher, einen anderen auf Chlor (wobei die Gegenwart des Antimons zu beachten ist), und einen dritten auf Zinn und Antimon, indem man zu diesem Zweck die mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Flüssigkeit (wobei die Säuren des Antimons gefällt, und so leichter untersucht werden können) mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Anmerkung. Bei Gegenwart von Blei kann die alkalische Flüssigkeit etwas davon enthalten.

bb. Den Rückstand löst man in Salpetersäure auf (erfolgt keine klare Auflösung, so war entweder die Zersetzung nicht vollständig, oder es ist eine Säure des Antimons vorhanden), und leitet durch die mit Wasser verdünnte Auflösung Schwefelwasserstoffgas. Dadurch werden Blei, Silber, (Antimon, Zinn) gefällt, und können nach den früher gegebenen Regeln einzeln aufgesucht werden. In der von den Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit sucht man alsdann die Erden auf.

B. Der Rückstand ist stark gefärbt.

Er kann in diesem Fall aufser den in A. angeführten Stoffen noch die übrigen enthalten, wenn die Farbe überhaupt eine Beimengung von einer weissen Substanz verräth.

1. Er ist schwarz. Kohle, Schwefelquecksilber. Man er-

hitzt ihn in einer unten verschlossenen Glasröhre. Bleibt er unverändert, verbrennt er aber beim Erhitzen auf einem Platinblech, oder detonirt er, mit salpetersaurem Kali gemengt, und erhitzt, so besteht er aus Kohle. Sublimirt er dagegen, löst er sich in Königswasser unter Bildung von Schwefelsäure (und Abscheidung von Schwefel) auf, und giebt er bei der Reduktion mit kohlensaurem Natron ein Sublimat von Quecksilber, so besteht er aus Schwefelquecksilber.

2. Er ist roth. Schwefelquecksilber als Zinnober; wie vorher nachzuweisen.

3. Er ist grün. Chromoxyd. Wird durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali und Nachweisung der dabei gebildeten Chromsäure, so wie vor dem Löthrohr untersucht.

4. Er ist blau. Berlinerblau oder analoge Cyanverbindungen. Man kocht einen Theil mit Kali, filtrirt und prüft die Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure mittelst eines Eisensalzes auf Cyan. Einen anderen Theil glüht man bei Luftzutritt, löst die Masse in Chlorwasserstoffsäure auf, und prüft sie auf Eisen (möglicherweise auch andere Metalle und Alkalien).

Analyse metallischer Legirungen.

Für die Untersuchung von Legirungen wählt man zweckmäßig eine von der allgemeinen etwas abweichende Methode.

Man wendet die Substanz zur Untersuchung entweder in Form von Feilspähnen, oder von dünnem ausgeplattetem zerschnittenem Blech, oder, im Fall sie hinreichend spröde ist, in Pulverform an, und übergießt eine angemessene Menge mit concentrirter (von Chlorwasserstoffsäure freier) Salpetersäure, worauf man das Ganze so lange digerirt, bis entweder alles aufgelöst, oder wenigstens kein Niederschlag, kein metallischer Rückstand mehr vorhanden ist.

Löst sich die Substanz unter Abscheidung eines weißen Rückstandes auf, so ist Zinn oder Antimon vorhanden. (Auch Arsenik kann aus sehr arsenikreichen Legirungen theilweise als arsenige Säure abgeschieden werden.) In

jedem Fall verdünnt man die Flüssigkeit etwas, und filtrirt sie von jenen Oxyden ab, welche ausgesüßt, und zur Untersuchung nach II. zurückgelegt werden.

I. Die salpetersaure Auflösung (deren Farbe zu berücksichtigen ist) versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, so lange ein Niederschlag entsteht, und filtrirt denselben ab. Er kann schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Quecksilberoxydul enthalten. Man prüft einen Theil durch Uebergießen mit Ammoniak. Schwärzt er sich nicht, so besteht er aus schwefelsaurem Bleioxyd; schwärzt er sich dagegen, so enthält er Quecksilber, von dessen Gegenwart man sich in einem anderen Theil durch die Reduktionsprobe mittelst kohlensauren Natrons überzeugt. Die Gegenwart des Bleis findet man in diesem Fall am schnellsten, indem man ihn vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron reducirt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, so lange ein Niederschlag entsteht, und filtrirt denselben ab. Er kann Chlorsilber und Quecksilberchlorür enthalten. Man schüttelt ihn mit Ammoniak. Löst er sich auf, so rührt er von Silber her, schwärzt er sich dagegen, so war noch etwas Quecksilberoxydul in der Flüssigkeit vorhanden, welches durch Schwefelsäure nicht gefällt war. Man filtrirt alsdann, und übersättigt das Filtrat von neuem mit Chlorwasserstoffsäure. Ein Niederschlag zeigt alsdann die Gegenwart des Silbers an.

In die von den Chlormetallen abfiltrirte Flüssigkeit leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zur vollen Sättigung. Dadurch werden Kupfer, Wismuth, Cadmium, Quecksilber, Arsenik und kleine Mengen von Antimon, welche sich aufgelöst hatten, gefällt. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, und stellt die Flüssigkeit zur Prüfung nach b. bei Seite.

a. Der Niederschlag wird nach S. 118 mit Ammoniumsulfhydrat digerirt, und die Flüssigkeit auf Arsenik (Antimon) geprüft. Der Rückstand wird mit Salpetersäure digerirt, und die mit etwas Wasser verdünnte Auflösung vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. (Bleibt ein schwarzer oder pulveriger gelblich weißer Rückstand,

welcher auf Quecksilber schliessen läßt, so prüft man ihn durch Reduktion mit kohlsaurem Natron.

Die Auflösung übersättigt man mit Ammoniak. Entsteht ein Niederschlag, so ist Wismuth vorhanden. Man filtrirt ihn ab, löst ihn in wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf, und verdünnt stark mit Wasser, wodurch eine milchige Trübung entstehen muß.

Das ammoniakalische Filtrat ist entweder farblos oder blau, letzteres bei Gegenwart von Kupfer. In beiden Fällen übersättigt man es schwach mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt im ersten unmittelbar Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Entsteht ein gelber Niederschlag, welcher, abfiltrirt, vor dem Löthrohr mittelst kohlsauren Natrons den eigenthümlichen braunrothen Beschlag liefert, so ist Kadmium vorhanden. Ist aber Kupfer zugegen, so übersättigt man die Flüssigkeit mit kohlsaurem Ammoniak, und prüft den entstehenden weissen Niederschlag, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure mittelst Schwefelwasserstoff und mittelst des Löthrohrs auf Kadmium.

Anmerkung. Um keins der hierher gehörigen Metalle zu übersehen, prüft man die von den gefundenen abgeschiedene Flüssigkeit, oder die, in welcher die angeführten Reagentien keine Wirkung hervorbrachten, durch Schwefelwasserstoffwasser, wobei sie klar bleiben muß. Höchstens können Spuren von Blei oder Quecksilber dadurch noch sich zu erkennen geben.

b. Die von den aus der sauren Auflösung gefällten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man einige Zeit, um das überflüssige Schwefelwasserstoffgas vollständig zu entfernen, und kocht sie zuletzt, um das etwa vorhandene (und zu Oxydul reducirte) Eisen wiederum zu oxydiren. Alsdann übersättigt man sie mit einer concentrirten Auflösung von Kali, digerirt, verdünnt und filtrirt.

aa. Der Rückstand auf dem Filtrum wird in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und diese Auflösung mit Ammoniak übersättigt, wodurch Eisen als braunes Oxyd gefällt wird, während sich Nickel mit blauer Farbe auflöst.

bb. Die alkalische Auflösung wird mit Ammoniumsulfhydrat versetzt: ein weißer Niederschlag zeigt Zink an.

Anmerkung. Eisen kommt meist nur in kleiner Menge (zufällig, als Verunreinigung) in Legirungen vor. Dasselbe gilt vom Mangan. Kobalt und Chrom sind sehr selten; man entdeckt sie, wie in den früheren Abschnitten angegeben ist.

II. Der beim Auflösen der Legirung in Salpetersäure ungelöst gebliebene weiße Rückstand, welcher die Oxyde von Zinn und Antimon enthält, wird nach S. 119 (cc) untersucht.

Analyse von Schwefel- und Arsenikmetallen.

Obgleich die Analyse von Gemengen oder Verbindungen von Schwefelmetallen schon in dem früheren Abschnitt, welcher von den in Säuren löslichen Substanzen handelt, enthalten ist, so kann man doch für die Untersuchung jener Verbindungen zweckmässig einige Modifikationen eintreten lassen, die zum Theil aus der Abwesenheit der Erden und Alkalien hervorgehen.

Substanzen, welche vorzugsweise hier berücksichtigt werden, sind die natürlichen Arseniete, Sulfurete und Schwefelsalze (z. B. Kupferkies, Arseniknickel, Speiskobalt, Glanzkobalt, Arsenikkies, Fahlerz, Rothgültigerz u. s. w.), ferner die von den Metallurgen Steine, Leche und Speisen genannten Körper, die zum Theil eine complicirte Zusammensetzung besitzen.

1. Man erhitzt eine Probe der Substanz in einer offenen Glasröhre bis zum Glühen, und beachtet alle dabei eintretenden Erscheinungen. Diese können sein: Entwicklung von schwefliger Säure, Sublimation von Schwefel, von Arsenik oder arseniger Säure, von antimoniger Säure.
2. Man erhitzt eine andere Probe vor dem Löthrohr auf Kohle. Entwicklung von Dämpfen und deren Geruch, Bildung von Beschlägen auf der Kohle geben schon im Allgemeinen Aufschluß über manche Bestandtheile. Vorzugsweise wichtig ist aber hierbei die Entdeckung des Arseniks. Dafs die Gegenwart dieses Metalls sich in

manchen Fällen nicht durch Erhitzen allein zu erkennen gebe, wurde schon S. 67 bemerkt; man muß daher, wenn dies der Fall ist, zu den Mitteln, welche für Schwefelarsenikverbindungen und Arsenikmetalle angegeben sind, seine Zuflucht nehmen.

Die Versuche 1. und 2. geben mithin über die Anwesenheit des Schwefels und Arseniks bestimmten Aufschluß. Die weitere Untersuchung auf nassem Wege kann folgendermaßen geschehen:

Die Substanz wird im gepulverten Zustande mit Salpetersäure oder, wenn die Wirkung derselben nur langsam und unvollständig sich zeigt, mit Königswasser behandelt. Nach längerer Digestion kann im letzteren Fall entweder bloß Schwefel, oder ein Gemenge desselben mit Chlorsilber, Chlorblei und schwefelsaurem Bleioxyd zurückbleiben. Man verdünnt mit etwas Wasser und filtrirt. (Den Rückstand untersucht man, nachdem man die Bestandtheile der Auflösung kennen gelernt hat, nach S. 142, wobei zu bemerken ist, daß man sich zunächst durch Schütteln desselben mit vielem Wasser, und Prüfung der Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure oder chromsaurem Kali von der Gegenwart des Chlorbleis überzeugen kann.)

1. Durch die Auflösung wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet; der entstehende Niederschlag wird nach S. 118, I. weiter untersucht.
2. Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man; fällt dadurch noch Schwefelarsenik nieder, so behandelt man sie nochmals mit Schwefelwasserstoffgas, erwärmt das Ganze, und filtrirt.
3. Die Flüssigkeit untersucht man weiter auf Eisen, Nickel, (Kobalt), Mangan und Zink nach S. 145.

Analyse von kieselbaren Verbindungen.

Zu diesen Verbindungen rechnen wir die in der Natur vorkommenden Silikate, die künstlichen Gläser, die Schlacken u. s. w.

Alle diese Substanzen prüft man vorläufig auf Kieselsäure, indem man sie vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz

behandelt. Während die Basen sich auflösen, bleibt die Kieselsäure als eine durchscheinende farblose Masse, oft ein Skelett der angewandten Substanz bildend, zurück. Diese Probe ist nur dann nicht gut anwendbar, wenn die Substanz reich an färbenden Metalloxyden ist. Man stellt sie aber in solchen Fällen dennoch an, weil die Farbe der Phosphorsalzperle nicht selten einen bestimmten Schluss auf die Natur der vorhandenen Metalle gestattet.

Die Bestandtheile, welche wir hier in Silikaten voraussetzen, und von denen die gewöhnlichsten durch die Schrift ausgezeichnet sind, sind aufer der Kieselsäure selbst folgende:

Thonerde.	Kupferoxyd.	Schwefel.
Kalk.	Zinnsäure.	Schwefelsäure.
Magnesia.	Bleioxyd.	Phosphorsäure.
Eisenoxydul.	Kobaltoxyd.	Chlor.
Eisenoxyd.	Nickeloxyd.	Fluor.
Manganooxydul.	Zinkoxyd.	—
Alkalien.	Baryt.	Wasser.

Alle Silikate sind entweder durch Säuren leicht und vollständig zersetzbar oder nicht. (Vgl. S. 75.) Um dies zu erfahren, verwandelt man einen Theil der Substanz in ein sehr feines Pulver, und erhitzt eine kleine Probe davon mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Verändert die Substanz dadurch nach kurzer Zeit ihr Ansehen und hat das Ungelöste die Form einer leichten flockigen (gallertartigen) Masse, in welcher man durch Reiben mittelst eines Glasstabes keine harten unzersetzten Theilchen mehr wahrnehmen kann, so behandelt man eine grössere Quantität auf dieselbe Art, und setzt die Untersuchung nach I. fort. Wird aber die Substanz von der Säure entweder gar nicht, oder nur sehr unvollständig angegriffen, so muss sie nach II. mit kohlensaurem Alkali geglüht werden.

Manche Substanzen sind Gemenge von zersetzbaren und unzersetzbaren Silikaten. Dann wird durch Chlorwasserstoffsäure immer ein sehr merklicher Angriff statt finden. Man behandelt sie nach III. Hierher gehören manche Gebirgsgesteine, z. B. Basalt, Phonolith, Thonschiefer; ferner Thon- und Mergelarten.

I. Analyse der durch Säuren zersetzbaren Silikate.

1. Die durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte Masse verdünnt man mit Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. (Sie muß nach dem Auswaschen sich als reine Kieselsäure ergeben, d. h. die oben angeführte Reaktion mit Phosphorsalz hervorbringen, und sich durch Kochen in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron vollständig auflösen.)

a. Das Filtrat behandelt man mit Schwefelwasserstoffgas, wenn man Ursache hat, Metalle wie Kupfer, Blei, Zinn zu vermuthen, und prüft den abfiltrirten Niederschlag entweder nach S. 118, I. auf jene Metalle, oder, im Fall seine Menge zu gering ist, vor dem Löthrohr.

Anmerkung. Bei Silikaten, welche viel Bleioxyd enthalten, ist die abgeschiedene Kieselsäure mit Chlorblei gemengt; solche Verbindungen zerlegt man besser durch Salpetersäure.

b. Die Flüssigkeit (im Fall sie mit Schwefelwasserstoffgas behandelt war, erwärmt man sie zuvörderst, um den Ueberschuss von jenem zu entfernen) wird, wenn sie viel Eisen enthält (was aus ihrer gelben Farbe und dem Verhalten der Substanz vor dem Löthrohr bei der Prüfung auf Kieselsäure sich ergibt), mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure gekocht, und mit Ammoniak übersättigt. Dadurch werden Eisenoxyd, Thonerde (Manganoxydul, Nickel-Kobalt- und Zinkoxyd oft theilweise) gefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab. Ist er rein weiß, und löst sich (wenn seine Menge bedeutend ist, ein Theil davon) in Kali beim Erhitzen vollständig auf, so besteht er nur aus Thonerde.

Ist er hingegen gelb oder braun gefärbt, so wird er gleichfalls mit Kali digerirt, worauf man das Ganze etwas verdünnt und filtrirt. Bringt Chlorammonium in dem Filtrat einen Niederschlag hervor, so ist Thonerde vorhanden.

Von den in Kali unlöslichen Oxyden prüft man einen kleinen Theil auf die gewöhnliche Art auf Mangan. Den Rest löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt mit Ammoniak. Hierdurch fällt Eisenoxyd

nieder, welches man abfiltrirt, und die Flüssigkeit mit Ammoniumsulfhydrat auf Zink, Nickel und Kobalt prüft. Eine dadurch entstehende Fällung wird am besten vor dem Löthrohr auf jene Metalle untersucht.

c. Die von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch die übrigen Erden und die Alkalien. Von jenen ist in der Regel nur Kalk und Magnesia vorhanden. Man versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Ammoniak. Den Niederschlag filtrirt man ab, und prüft ihn, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, durch Zusatz von schwefelsaurem Kalk auf Baryt. Ist dieser nicht zugegen, so rührt er allein von Kalk her. Findet man Baryt (in der Regel nur in höchst geringer Menge, wie in manchen Schlacken), so hat man sie durch Schwefelsäure abzuscheiden, und dann mittelst Oxalsäure auf Kalk zu prüfen.

d. Die von den kohlensauren Erden abgeschiedene Flüssigkeit (zu welcher man, um sich von der vollständigen Abscheidung des Kalks zu überzeugen, einige Tropfen (kalifreier) Oxalsäure setzt) prüft man zu einem Theil durch phosphorsaures Natron auf Magnesia. Den Rest dampft man ab, und verfährt zur Auffindung der Alkalien nach S. 128, IV.

2. Außer der Kieselsäure können als elektronegative Nebenbestandtheile noch Schwefel, Schwefelsäure, (Phosphorsäure), Chlor und Fluor vorhanden sein. Schwefel ist z. B. in Schlacken enthalten, und dann an Eisen, Mangan oder Calcium gebunden. Fluor findet sich in der Regel als Fluorcalcium in Schlacken, welche bei Flußspath haltigen Beschickungen gefallen sind. Alle diese Substanzen pflegen aber immer nur in geringer Menge vorzukommen.

Wird das Silikat von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so enthält es Schwefel in Verbindung mit den vorgenannten Metallen.

In Betreff der übrigen Substanzen stellt man folgende Versuche an:

Schwefelsäure. Man zerlegt die Substanz durch

Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Kieselsäure ab, und setzt Chlorbaryum hinzu.

Phosphorsäure. Man schmilzt den Ammoniak-Niederschlag (I. b. S. 149) mit kohlensaurem Natron und verfährt nach S. 72.

Chlor. Man zersetzt sie durch Salpetersäure, und prüft das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd.

Fluor. Man erwärmt die feingepulverte Substanz im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure und untersucht, ob eine Glasplatte geätzt wird.

Man untersucht die Substanz durch Erhitzen in einer Glasröhre auf einen Gehalt an Wasser.

II. Analyse der durch Säuren nicht zersetzbaren Silikate.

Man glüht sie im sehr fein gepulverten Zustande mit der vierfachen Menge trocknen kohlensauren Natrons. (Besitzt die Masse eine grüne Farbe, so ist Mangan vorhanden.) Das Schmelzen kann in einem Platintiegel geschehen, wenn Metalle, wie Zink und Blei, nicht vorhanden sind. Die geglühte Masse digerirt man mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, bis sie vollständig zerlegt ist, dampft sie zur Trockne ab, befeuchtet den Rückstand mit derselben Säure, setzt nach einiger Zeit Wasser hinzu, und filtrirt die Kieselsäure ab. In der sauren Auflösung sind nun sämtliche Basen enthalten, welche man nach I. aufsucht, natürlich mit Ausnahme von Alkalien.

Soll ein durch Säuren nicht zerlegbares Silikat auf Alkalien geprüft werden, was indessen fast immer mit der quantitativen Bestimmung der Bestandtheile verbunden wird, so geschieht dies am besten durch Fluorwasserstoffsäure.

Die Bestimmung der elektronegativen Nebenbestandtheile ist ganz ähnlich der in I. Schwefelsäure und Chlor entdeckt man nach dem Glühen mit kohlensaurem Natron, wenn die Masse mit reinem Wasser ausgezogen worden, auf bekannte Art.

III. Ist ein Gemenge von Silikaten durch Säuren theil-

weise zersetzbar, so behandelt man es auf die angegebene Art mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt, und untersucht die Auflösung nach I. Der Inhalt des Filtrums, welcher aus der Kieselsäure des zerlegten Theils und aus dem unzerlegten besteht, wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, welche die Kieselsäure aufnimmt, und den unzerlegbaren Antheil zurückklärt. Man filtrirt denselben ab, und untersucht ihn nach II.

Man untersucht die Substanz durch Lösen in einer Glasröhre mit einem Gehalt an Wasser.

II. Analyse der durch Säuren nicht zersetzbaren Substanzen.

Man glüht sie im sehr dünn getrockneten Zustande auf der vielsachen Menge trocknen kohlensauren Natrons. (Beim Glühen die Masse eine grüne Farbe, so ist Mangan vorhanden.) Das Schmelzen kann in einem Platintiegel geschehen. Wenn Metalle, wie Zink und Blei, nicht vorhanden sind, so wird die geschmolzene Masse digerirt mit Wasser und Filtern. Die wasserlösliche Masse, die als vollständig zerlegt ist, kocht man zur Trockne ab, belüftet den Rückstand mit derselben Säure, setzt nach einiger Zeit Wasser hinzu, und filtrirt die Kieselsäure ab. In der sauren Auflösung sind nun sämmtliche Basen enthalten, welche man nach I. untersucht, nach Abzug mit Ausnahme von Alkalien. Soll ein durch Säuren nicht zerlegbarer Theil vorhanden sein, so wird derselbe, was indessen fast immer mit der quantitativen Bestimmung der Bestandtheile verbunden wird, so geschieht dies am besten durch Chlorwasserstoff-säure. Die Bestimmung der alkalischen Bestandtheile theils ist ganz ähnlich der in I. Schwefelsäure und Chlor untersetzt man nach dem Glühen mit kohlensaurem Natron, wenn die Masse mit reinem Wasser ausgegossen worden, auf bekannte Art.

Rammelsberg, C. F.

Leitfaden für die quantitative chemische Analyse, mit besonderer Rücksicht
auf Heinrich Rose's ausführliches Handbuch der analytischen Chemie für Anfä
nger bearbeitet von C. F. Rammelsberg

Berlin 1860

Chem. 409 g

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10074363-6